



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-215574

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

RECEIVED

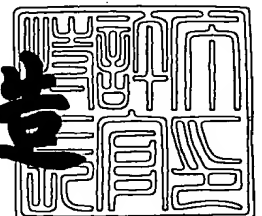
OCT 03 2001

TC 1700

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3047379

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35291

【提出日】 平成12年 7月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 佐藤 健一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

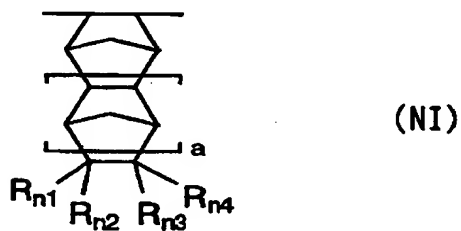
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

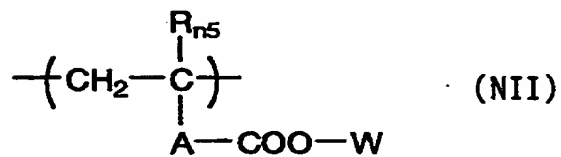
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (N I) で示される繰り返し構造単位、下記一般式 (N I I) で示される繰り返し構造単位、及び下記一般式 (I - 1) ~ (I - 4) のいずれかで表される基を有する繰り返し構造単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

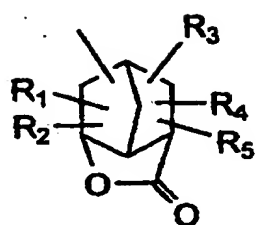
【化 1】



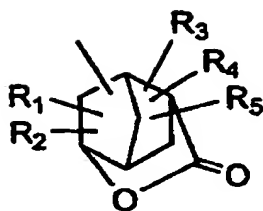
【化 2】



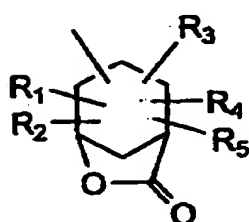
【化 3】



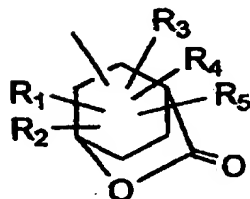
(I-1)



(I-2)



(I-3)



(I-4)

一般式 (NI) 中、 $R_{n1} \sim R_{n4}$ は、各々独立に水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。 a は 0 または 1 である。

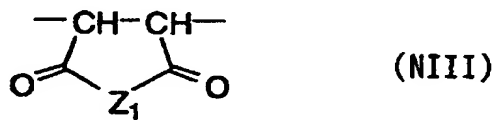
一般式 (NII) 中、 R_{n5} は、水素原子又はメチル基を表す。 A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。 W は、 $-C(R_{na})(R_{nb})(R_{nc})$ で表される基あるいは $-CH(R_{nd})-O-R_{ne}$ で表される基を表す。ここで、 R_{na} 、 R_{nb} 、 R_{nc} は、各々、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1 個～20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。ただし、 R_{na} と R_{nb} は、互いに結合して共通に結合している炭素原子とともに脂環式環を形成してもよい。この場合、 R_{nc} は炭素数 1～4 のアルキル基である。 R_{nd} としては、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{ne} としては、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1～20 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

一般式 (I-1) ~ (I-4) において、 $R_1 \sim R_5$ は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_1 \sim R_5$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【請求項 2】

上記 (A) 樹脂が更に下記一般式 (NIII) で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【化 4】



式 (NIII) 中、 Z_1 は、 ---O--- 又は $\text{---N(R}_{n6}\text{)---}$ を表す。ここで R_{n6} は、水素原子、水酸基又は $\text{---OSO}_2\text{---R}_{n7}$ を表す。 R_{n7} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

【請求項 3】 更に (D) 有機塩基性化合物及び (E) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 L S I 等の半導体基板の製造においてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長

のエキシマレーザー光 (X e C l、K r F、A r F 等) を用いることが検討されるまでになってきている。

この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【 0 0 0 3 】

一般に化学増幅系レジストは、通称 2 成分系、2. 5 成分系、3 成分系の 3 種類に大別することができる。2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基 (酸分解性基ともいう) を分子内に有する樹脂である。2. 5 成分系はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【 0 0 0 4 】

上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。A r F 光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない (メタ) アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。

例えば特開平 7 - 1 9 9 4 6 7 号、同 7 - 2 5 2 3 2 4 号等がある。中でも特開平 6 - 2 8 9 6 1 5 号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に 3 級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【 0 0 0 5 】

さらに特開平 7 - 2 3 4 5 1 1 号ではアクリル酸エステルやフマル酸エステルを繰り返し構造単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性等が不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。

特開平 9 - 7 3 1 7 3 号、特開平 9 - 9 0 6 3 7 号、特開平 1 0 - 1 6 1 3 1

3号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。

【0006】

また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。

【0007】

0.18 μm 及び0.13 μm 以下のデザインルールを用いたデバイスを製造するリソグラフィプロセスは露光放射として波長193 nmの光を使用することが多いため、エチレン系不飽和性をあまり含まないレジストポリマーが所望される。特開平10-10739号及び特開平10-307401号では、波長193 nmに対する透明性は改善されているものの、必ずしも高感度とは言えず0.13 μm 以降のリソグラフィーを考えた場合には解像力が不足するなどのレジスト性能が不足している。

【0008】

特開平10-130340号公報には、ノルボルネン構造を主鎖に有する特定の繰り返し構造単位を有するターポリマーを含有する化学増幅型のレジストが開示されている。

また、特開平2000-26446号は、ラクトン構造を有する(メタ)アクリレートを繰り返し単位として含有するポリマーの使用により優れた解像特性を有するArF露光用レジストを提供することを開示している。

【0009】

しかしながら、このような化学増幅型のレジストは、ラインエッジラフネス、現像時の欠陥の発生の問題を有していた。ラインエッジラフネスとは、レジストのラインパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凸凹に見えることをいう。この凸凹によりパターンの解像力が妨げられたり、レジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させる

為歩留りを低下する。特にレジストパターンサイズがクオーターミクロン以下になるに伴い、ラインエッジラフネスの改善の要求が高まってきているが、改善の指針はこれまでほとんど開示されていなかった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、ラインエッジラフネス及び現像欠陥の発生が軽減されたポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造の繰り返し構造単位を有する酸分解性樹脂を使用することにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。

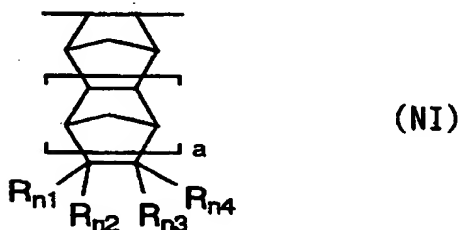
即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【 0 0 1 2 】

(1) (A) 下記一般式 (N I) で示される繰り返し構造単位、下記一般式 (N I I) で示される繰り返し構造単位、及び下記一般式 (I - 1) ~ (I - 4) のいずれかで表される基を有する繰り返し構造単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトリソレジスト組成物。

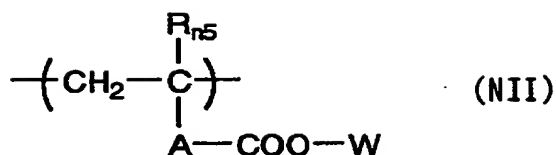
【 0 0 1 3 】

【化 5】



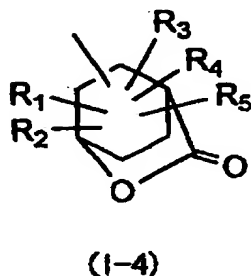
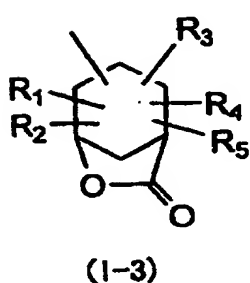
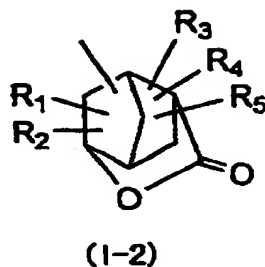
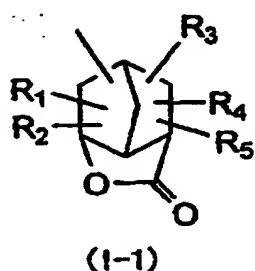
【 0 0 1 4 】

【化6】



【0015】

【化7】



【0016】

一般式 (NI) 中、 $\text{R}_{n1} \sim \text{R}_{n4}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。a は 0 または 1 である。

一般式 (NII) 中、 R_{n5} は、水素原子又はメチル基を表す。A は、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは 2 つ以上の基の組み合わせを表す。W は、 $\text{---C}(\text{R}_{na})(\text{R}_{nb})(\text{R}_{nc})$ で表される基あるいは $\text{---CH}(\text{R}_{nd})\text{---O---R}_{ne}$ で表される基を表す。ここで、 R_{na} 、 R_{nb} 、 R_{nc} は、各々、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数

1 個～20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。ただし、 R_{na} と R_{nb} は、互いに結合して共通に結合している炭素原子とともに脂環式環を形成してもよい。この場合、 R_{nc} は炭素数 1～4 のアルキル基である。 R_{nd} としては、水素原子又はアルキル基を表す。 R_{ne} としては、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1～20 の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

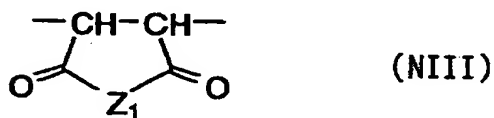
一般式 (I-1) ～ (I-4) 中、 $R_1 \sim R_5$ は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_1 \sim R_5$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0017】

(2) 上記 (A) 樹脂が更に下記一般式 (NIII) で示される繰り返し構造単位を含有することを特徴とする上記 (1) に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0018】

【化 8】



【0019】

式 (NIII) 中：

Z_1 は、 —O— 又は $\text{—N(R}_{n6}\text{)—}$ を表す。ここで R_{n6} は、水素原子、水酸基又は $\text{—OSO}_2\text{—R}_{n7}$ を表す。 R_{n7} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

(3) 更に (D) 有機塩基性化合物、及び (E) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする上記 (1) または (2) に記載のポジ型フォトレジスト組成物。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕（A）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）。

酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式（NI）において、 $R_{n_1} \sim R_{n_4}$ は、水素原子又は置換基を有しても良いアルキル基を表す。

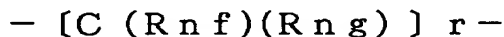
$R_{n_1} \sim R_{n_4}$ のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。このアルキル基の置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基等が挙げられる。

一般式（NI）中、*a*は0または1である。

【0021】

酸分解性樹脂の繰り返し構造単位を示す一般式（NII）中、 R_{n_5} は、水素原子又はメチル基を表す。

一般式（NII）において、Aのアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。*r*は1～10の整数である。

一般式（NII）において、Aのシクロアルキレン基としては、炭素数3から10個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオク

チレン基等を挙げることができる。

【0022】

一般式 (NII) における W は、エステル構造 ($-COO-$) と一緒になって酸の作用により分解する基を構成する基であり、 $-C(Rna)(Rnb)(Rnc)$ で表される基あるいは $-CH(Rnd)-O-Rne$ で表される基を表す。

ここで、Rna、Rnb、Rnc は、各々、置換基としてハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1 個～20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。ただし、Rna と Rnb は、互いに結合して共通に結合している炭素原子とともに脂環式環を形成してもよい。この場合、Rnc は炭素数 1～4 のアルキル基である。Rnd としては、水素原子又はアルキル基を表す。Rne としては、置換基としてハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基あるいはアシロキシ基を有していてもよい、炭素数 1 個～20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

【0023】

Rna、Rnb、Rnc、Rne の炭素数 1 個～20 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基としては、炭素数 1～12 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 1～10 のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。Rnd のアルキル基としては、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

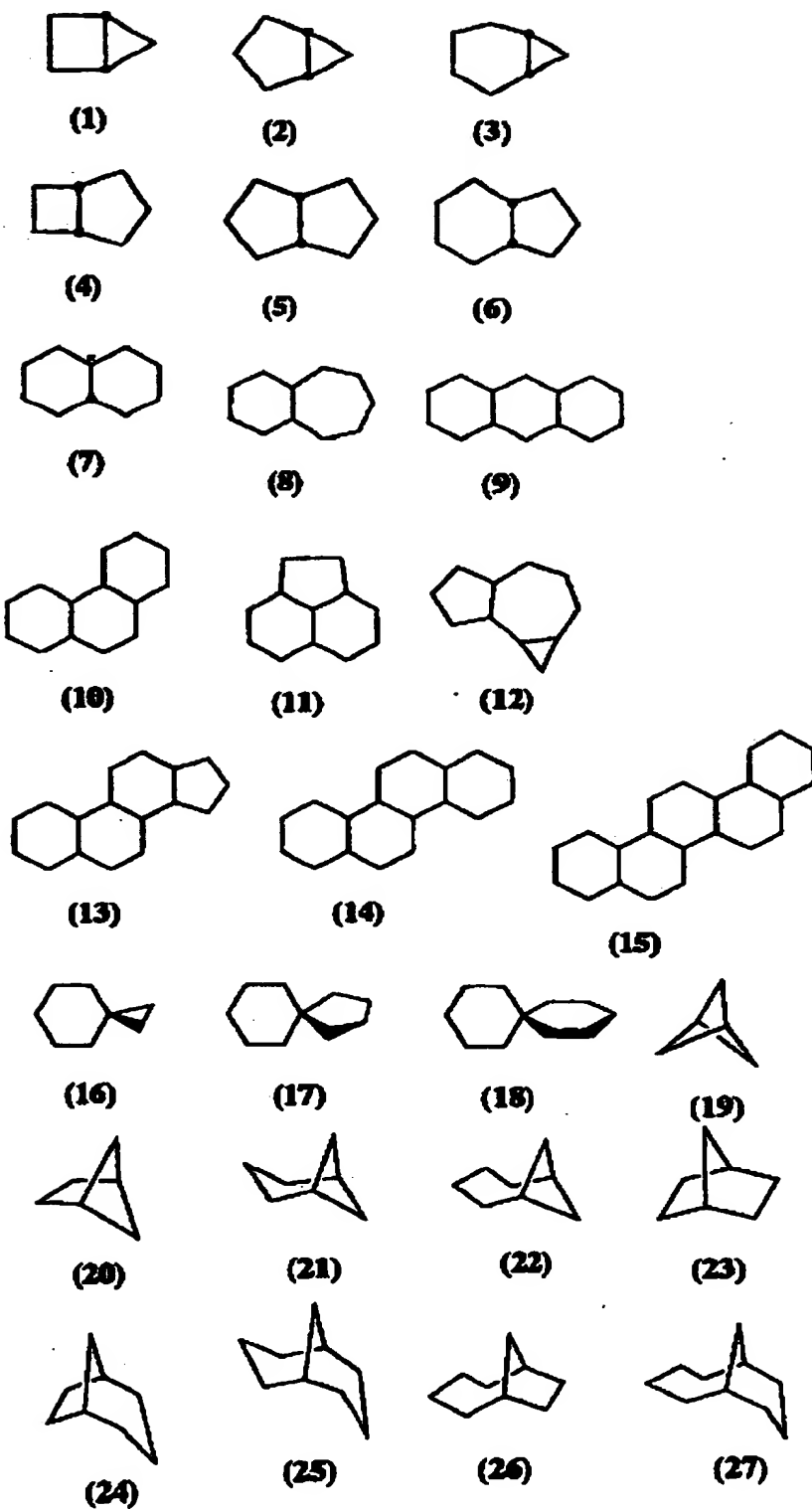
Rna、Rnb、Rnc、Rne としての脂環式炭化水素基、及び、Rna と Rnb とが互いに結合して形成する脂環式環は、炭素数 3～30 が好ましく、更に 4～25 が好ましく、特に 5～20 個が好ましい。これらは置換基を有していてもよい。

【0024】

以下、これらの脂環式環の構造例を示す。

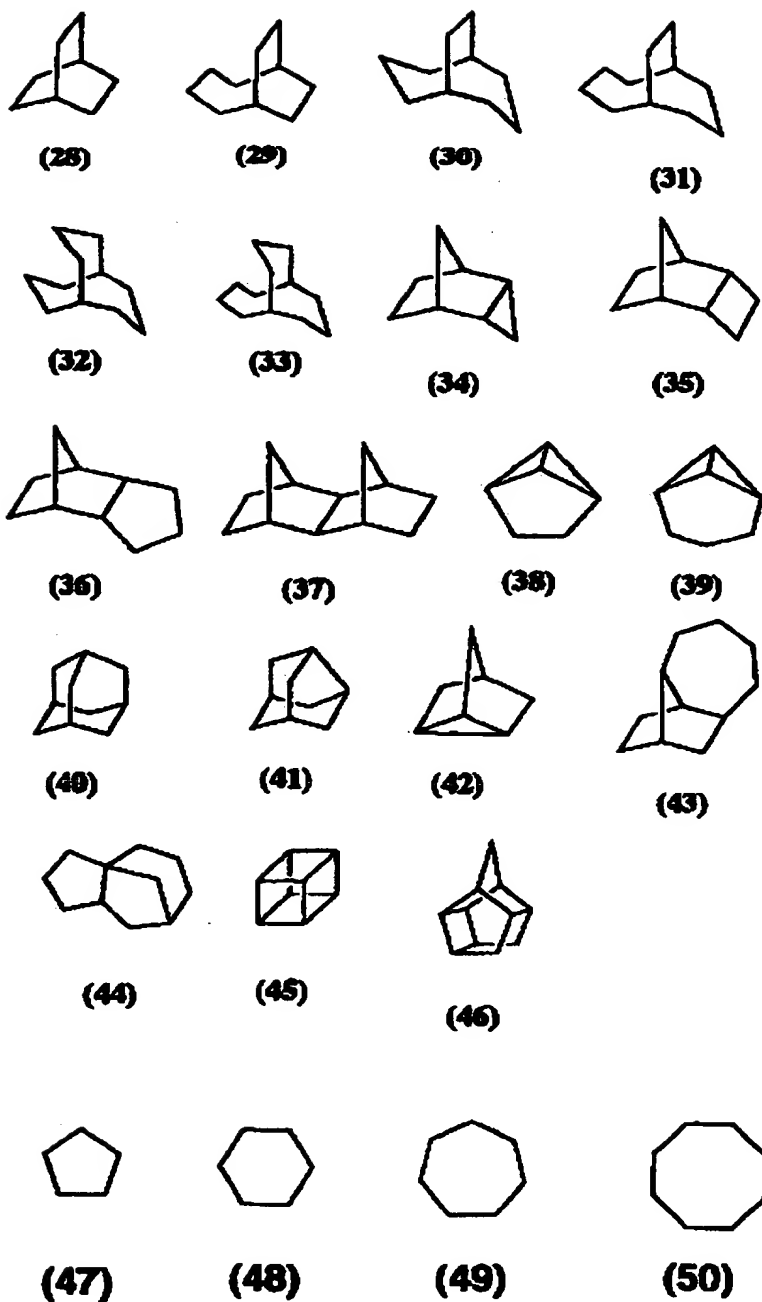
【0025】

【化9】



【0026】

【化10】



【0027】

本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボ

ルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0028】

Rna、Rnb、Rnc、Rneとしての炭素数1個～20個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基及び脂環式炭化水素基、及びRnaとRnbとが互いに結合して形成する脂環式環が有しうる置換基については以下のものが挙げられる。

アルコキシ基、アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

アシル基としてはホルミル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アシロキシ基としては、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

Rna、Rnb、Rnc、Rneとして脂環式炭化水素基、及びRnaとRnbとが互いに結合して形成する脂環式環については、上記置換基に加えて、アルキル基を置換基として有してもよい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。

【0029】

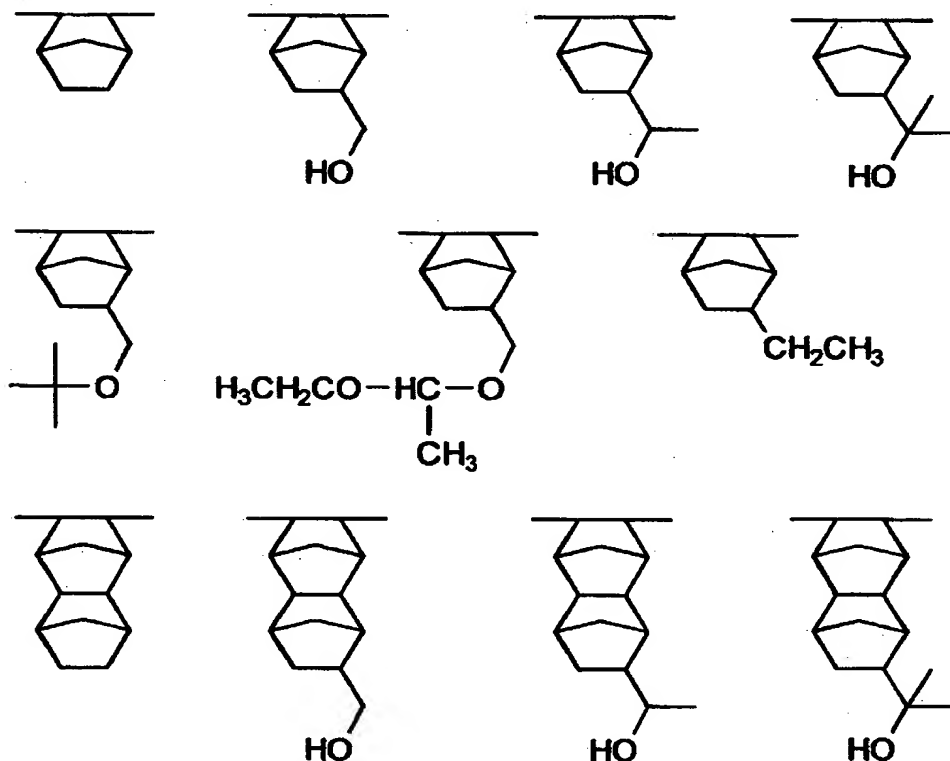
一般式(NII)のWとして好ましくは、t-ブチル基、t-アミル基、2-シクロヘキシル-2-プロピル基、1-メチルシクロヘキシル基等の3級アルキル基、エトキシメチル基、エトキシエトキシメチル基等のアルコキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。

【0030】

以下、一般式 (NI) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0031】

【化11】

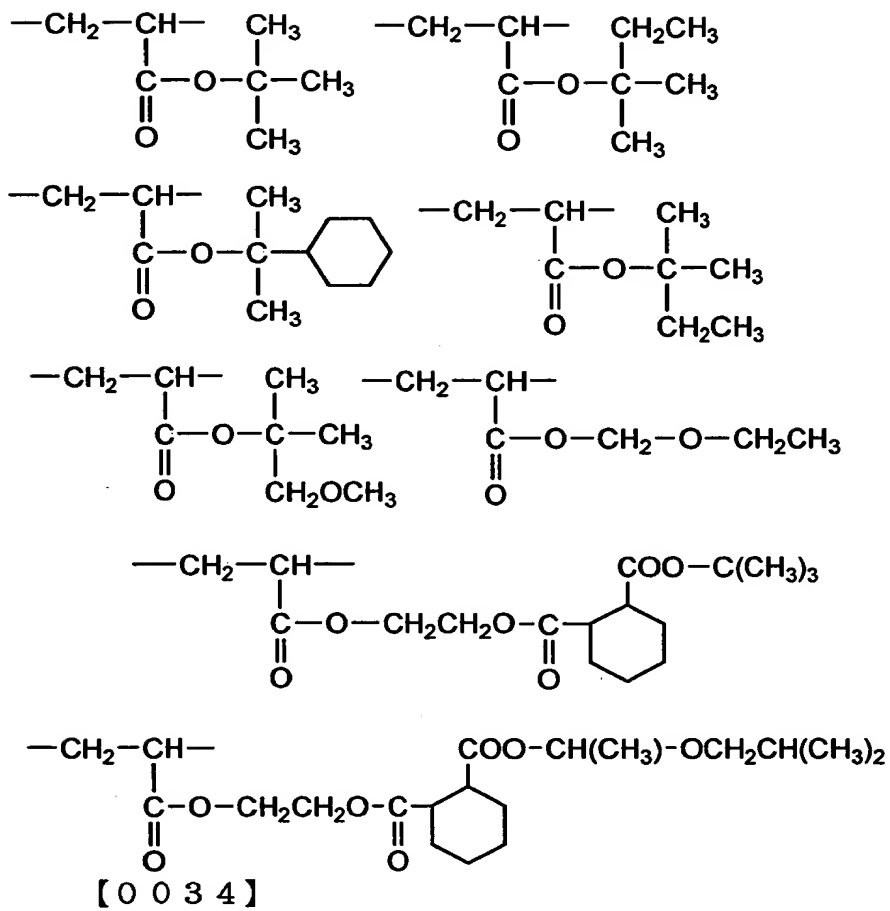


【0032】

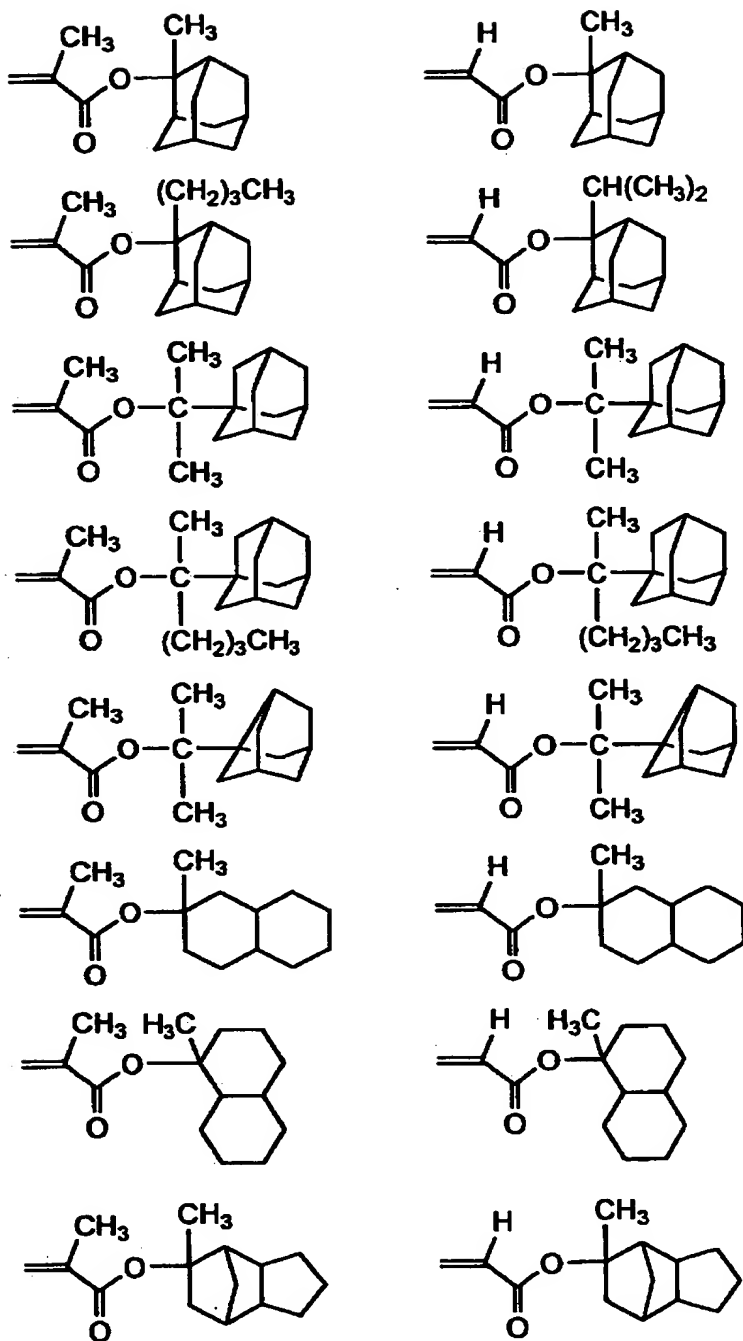
以下、一般式 (NII) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0033】

【化 1 2】

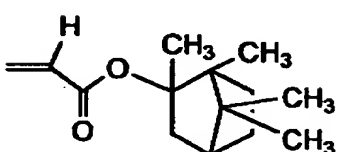
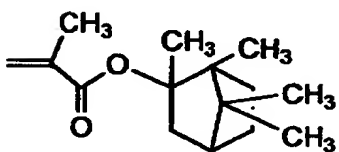
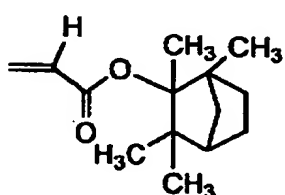
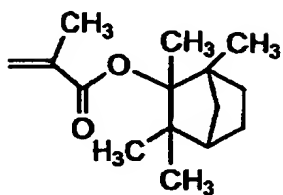
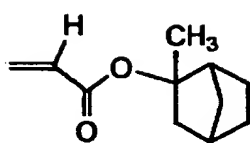
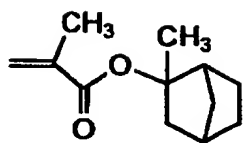


【化 13】



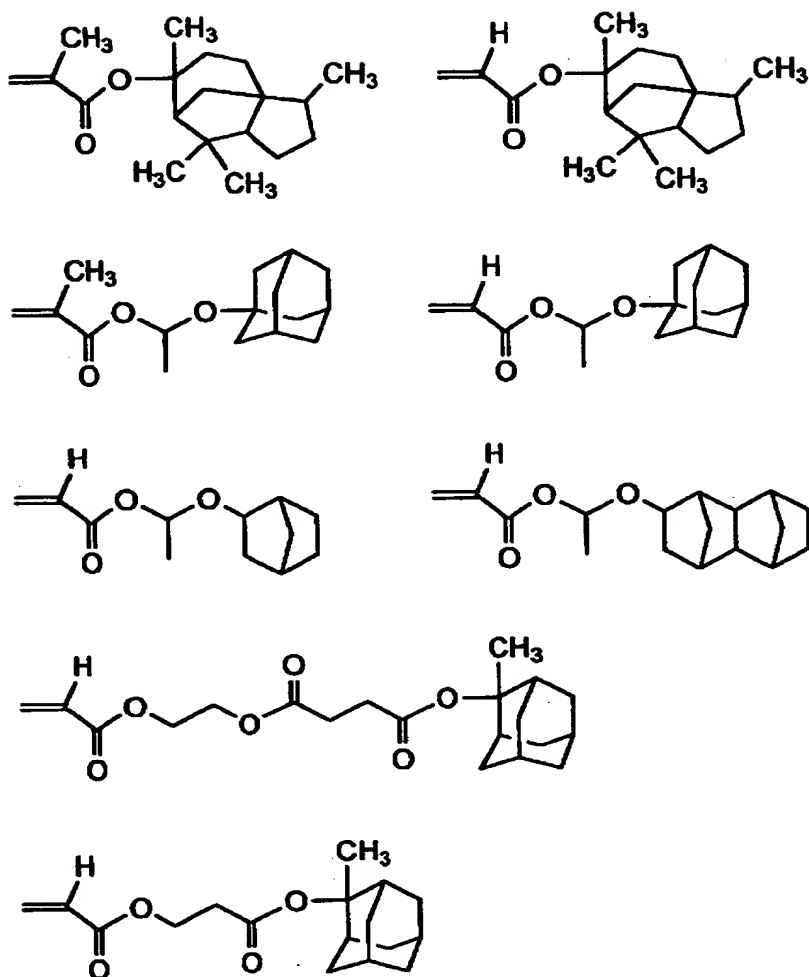
【0035】

【化 1 4】



【 0 0 3 6】

【化 15】



【0037】

本発明の酸分解性樹脂は、更に上記一般式（I-1）～（I-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位を含む。

一般式（I-1）～（I-4）において、 $R_1 \sim R_5$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

$R_1 \sim R_5$ におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3～8個のものが好ましい。

$R_1 \sim R_5$ におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～6個のものが好ましい。

また、 $R_1 \sim R_5$ の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3～8員環が挙げられる。

なお、一般式(I-1)～(I-4)における $R_1 \sim R_5$ は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

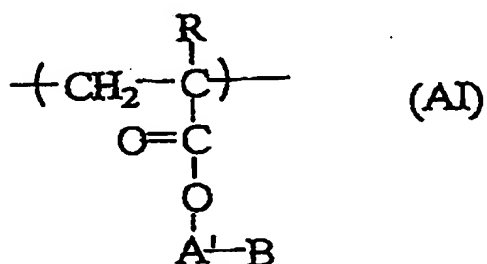
【0038】

また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数2～5のアシル基、炭素数2～5のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

一般式(I-1)～(I-4)で表される基を有する繰り返し単位として好ましいものとして、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【0039】

【化16】



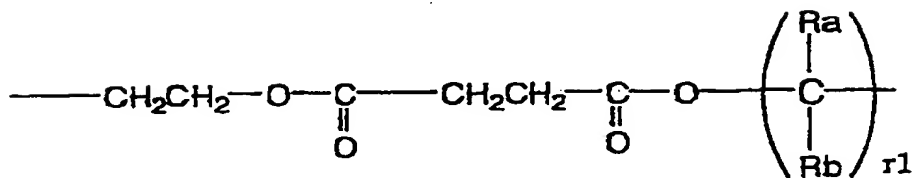
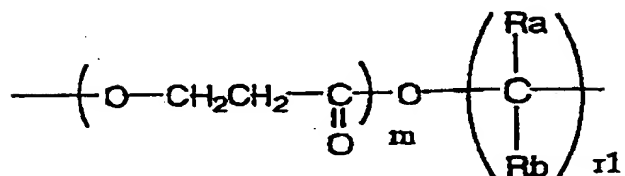
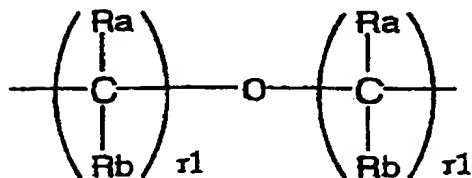
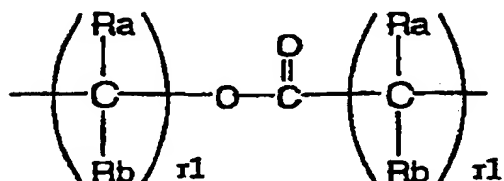
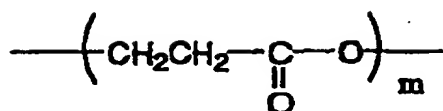
【0040】

一般式(AI)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。Rのアルキル基が有していてもよい好まし

い置換基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-4) における R_1 としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R は水素原子が好ましい。A' は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。B は、一般式 (I-1) ~ (I-4) のうちのいずれかで示される基を表す。A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0041】

【化 17】



【0042】

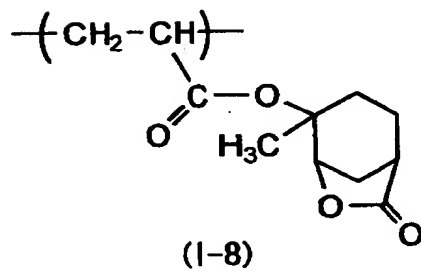
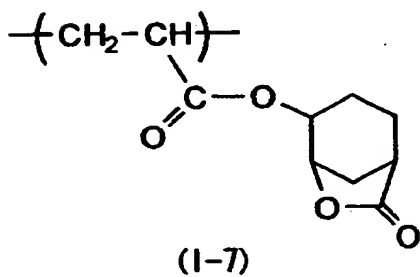
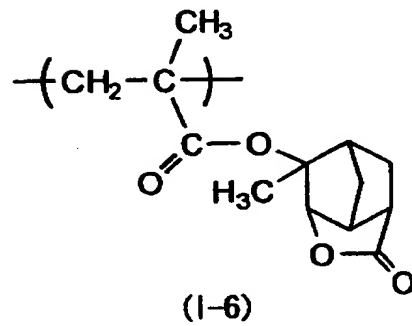
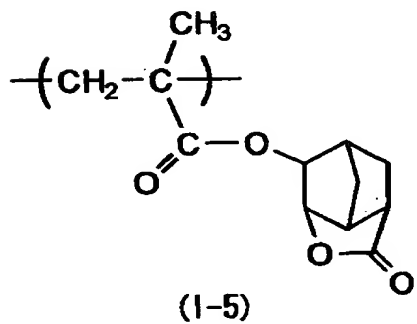
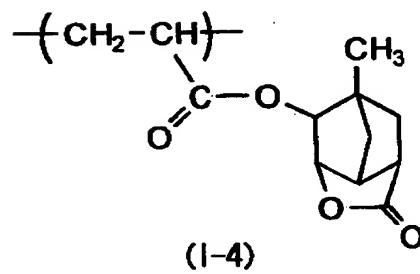
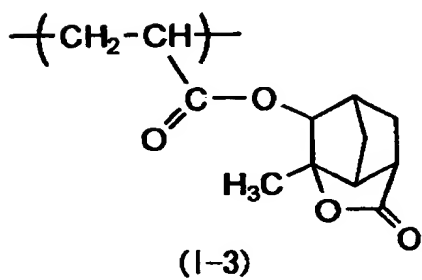
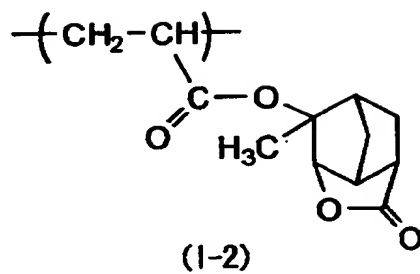
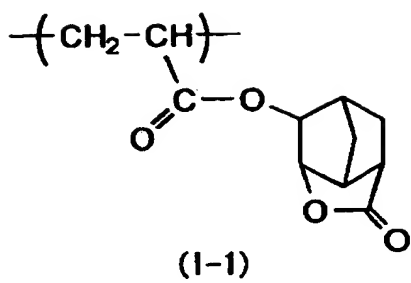
上記式において、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルコキシ基を挙げることができる。ア

ルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げる事ができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げる事ができる。r 1は1～10の整数、好ましくは1～4の整数を表す。mは1～3の整数、好ましくは1又は2を表す。

以下に、一般式(A I)で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

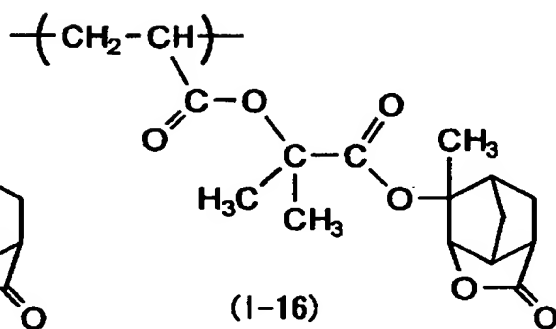
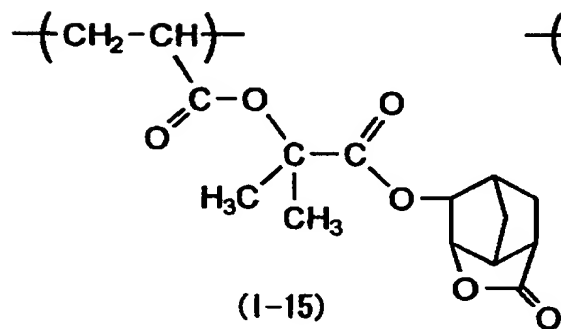
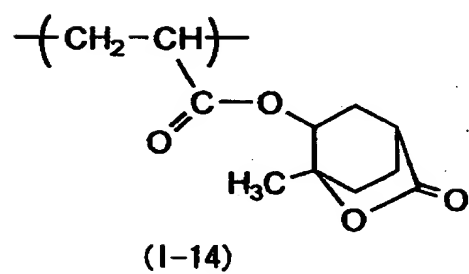
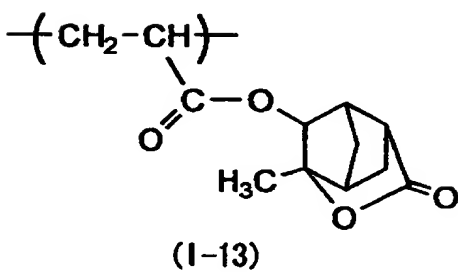
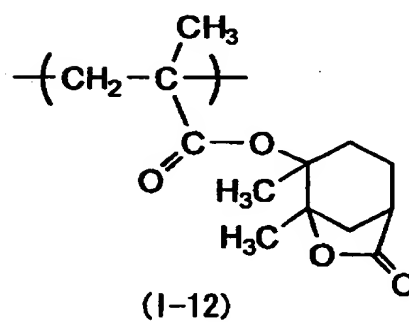
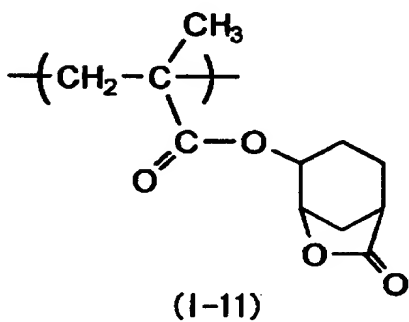
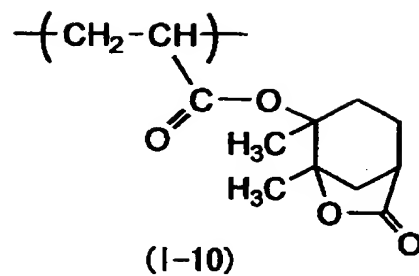
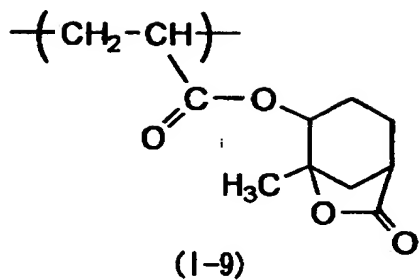
【0043】

【化 1 8】



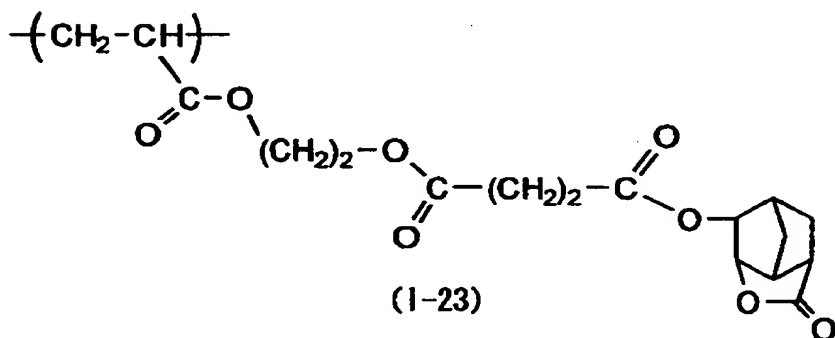
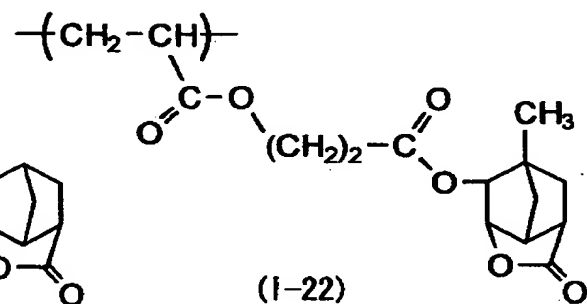
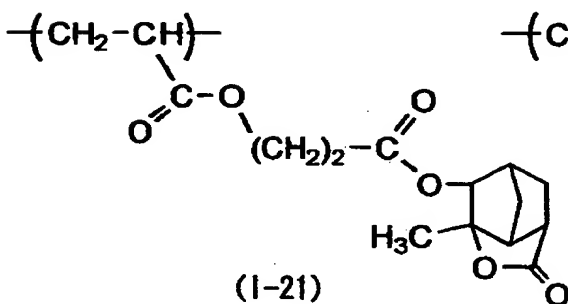
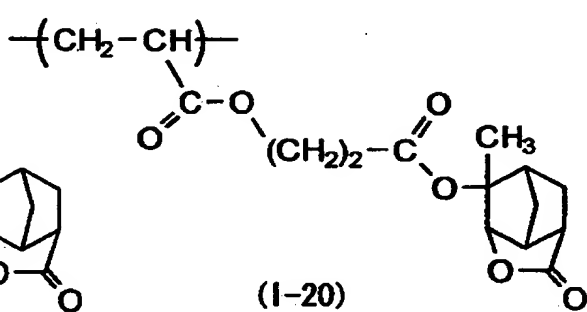
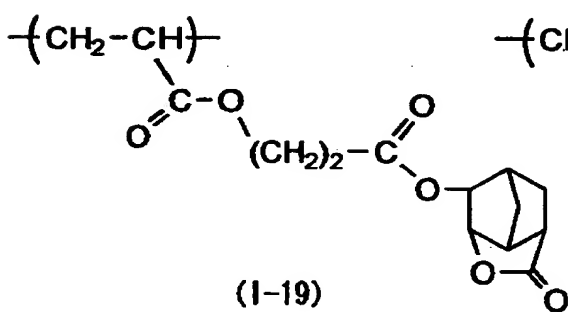
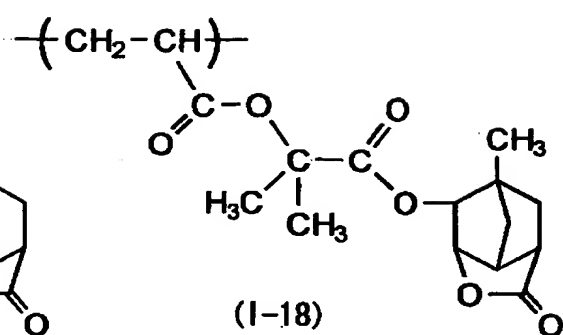
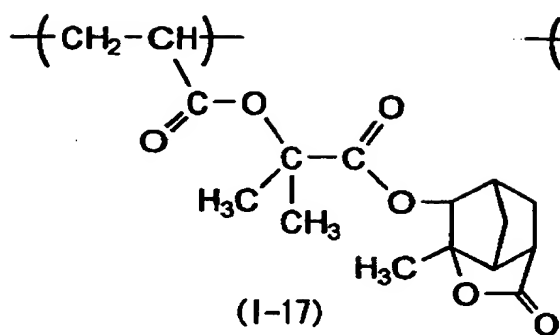
【 0 0 4 4 】

【化 19】



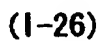
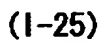
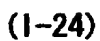
【0045】

【化 2 0】



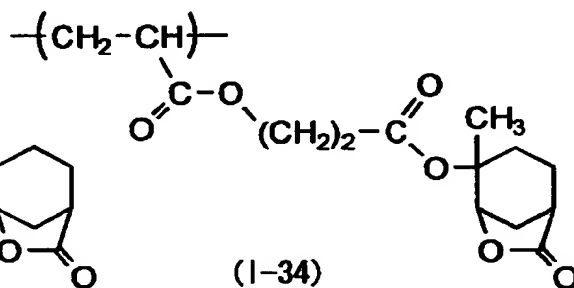
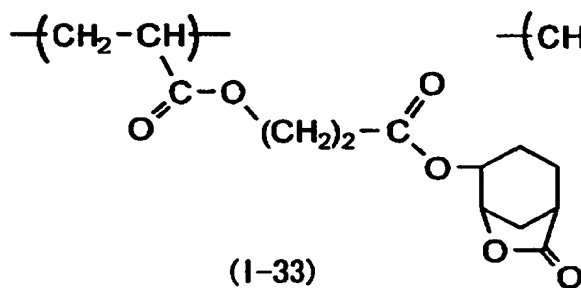
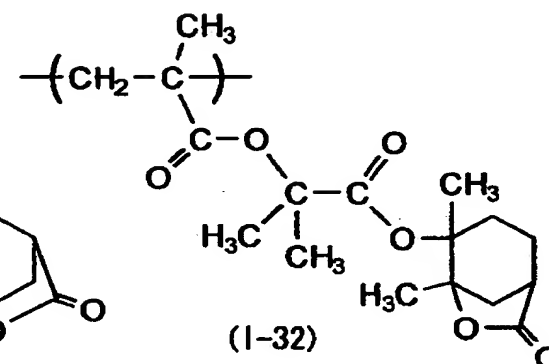
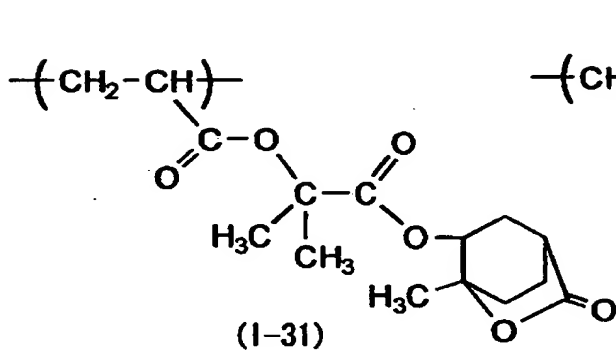
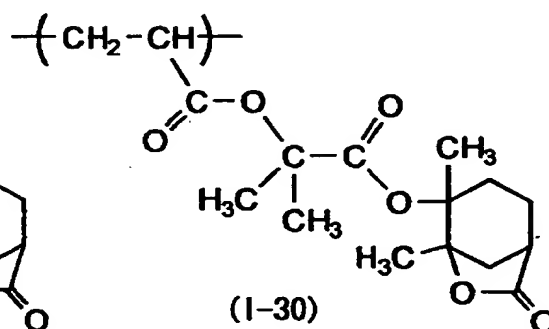
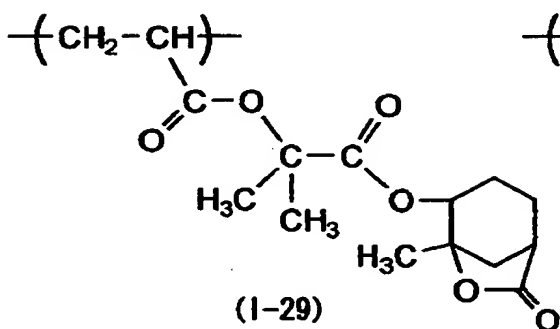
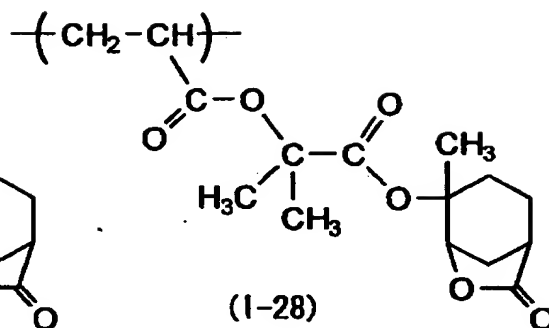
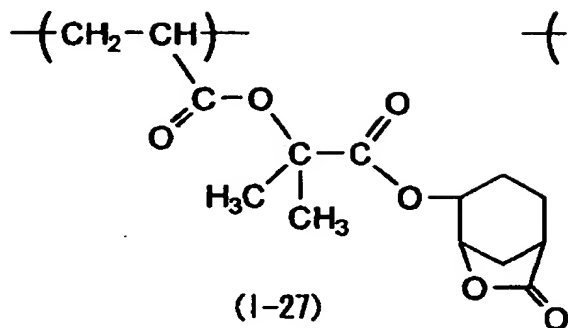
【 0 0 4 6】

【化 2 1】



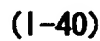
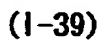
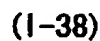
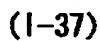
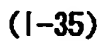
【 0 0 4 7 】

【化 2 2】



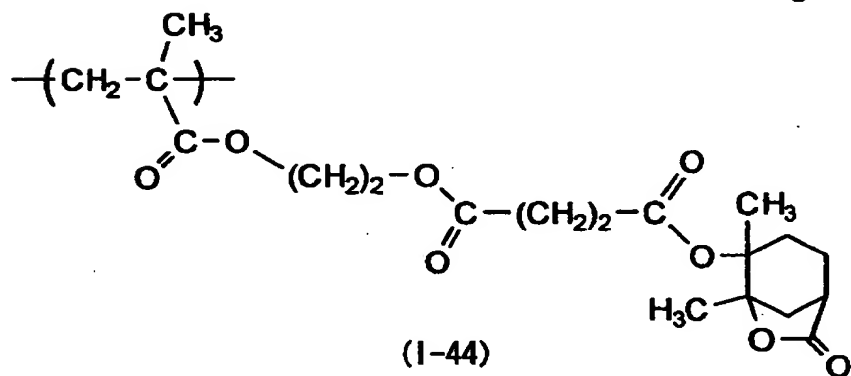
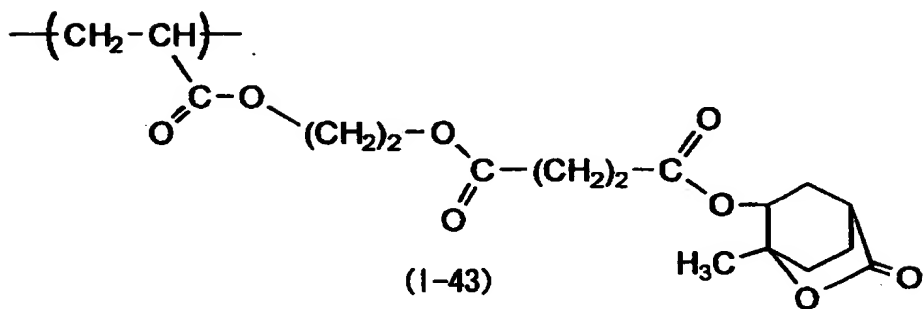
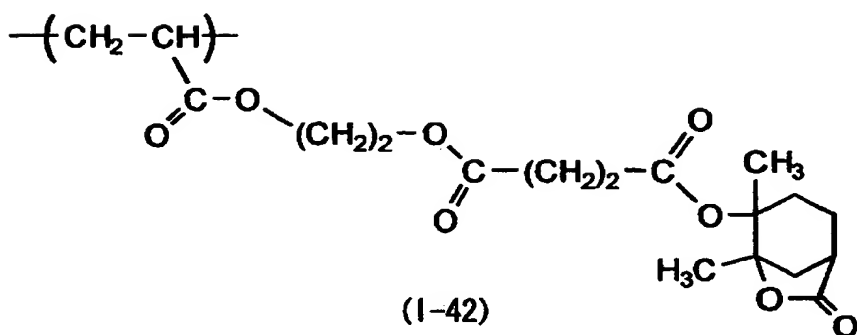
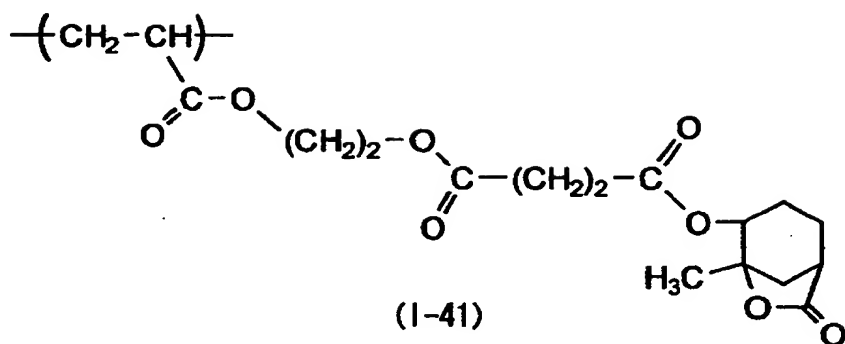
【 0 0 4 8 】

【化 2 3】



【 0 0 4 9 】

【化 2 4】



【 0 0 5 0】

本発明の（A）酸分解性樹脂は、更に上記一般式（NIII）で示される繰り返
し単位を含有することができる。

【 0 0 5 1 】

一般式 (NIII) において、 Z_1 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{n_6})-$ を表す。ここで R_{n_6} は、水素原子、水酸基又は $-O-SO_2-R_{n_7}$ を表す。 R_{n_7} は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。

【 0 0 5 2 】

上記 R_{n_7} におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【 0 0 5 3 】

上記 R_{n_7} におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。

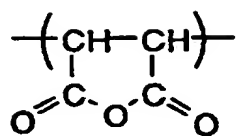
上記 R_{n_7} におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

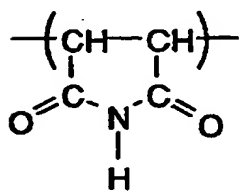
以下、一般式 (NIII) で示される繰り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

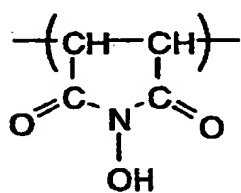
【化 2 5】



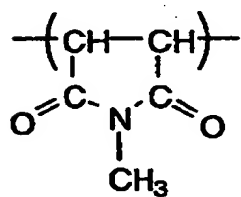
(NIII-1)



(NIII-2)



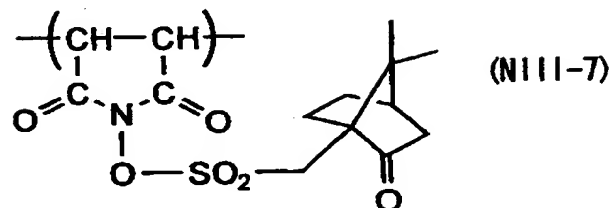
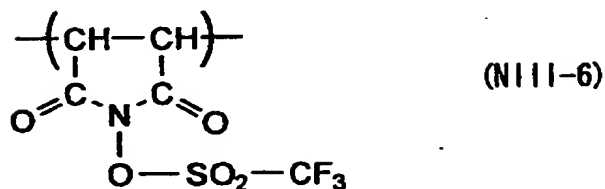
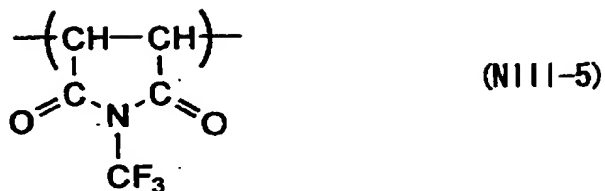
(NIII-3)



(NIII-4)

【 0 0 5 6】

【化26】



【0057】

(A) 成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

【0058】

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

等の微調整が可能となる。

【 0 0 5 9 】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレート）：

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- ϵ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【 0 0 6 1 】

メタクリル酸エステル類（好ましくはアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタアクリレート）：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0062】

アクリルアミド類：

アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。）、N，N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0063】

メタクリルアミド類：

メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素数1～10のもの、例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある）、N，N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0064】

アリル化合物：

アリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等）、アリルオキシエタノール等。

【0065】

ビニルエーテル類：

アルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2，2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等）。

ルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【 0 0 6 6 】

ビニルエステル類：

ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【 0 0 6 7 】

イタコン酸ジアルキル類：

イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。

フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【 0 0 6 8 】

その他クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【 0 0 6 9 】

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【 0 0 7 0 】

酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【 0 0 7 1 】

酸分解性樹脂中の一般式 (N I) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、25～70モル%が好ましく、より好ましくは28～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

また、酸分解性樹脂中、一般式 (NII) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、2～50 モル%が好ましく、より好ましくは4～45 モル%、更に好ましくは6～40 モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式 (I-1) ～ (I-4) で表される基を有する繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中、1～30 モル%が好ましく、より好ましくは3～25 モル%、更に好ましくは5～20 モル%である。

酸分解性樹脂中、一般式 (NIII) で示される繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単位中20～80 モル%が好ましく、より好ましくは25～70 モル%、更に好ましくは30～60 モル%である。

【0072】

また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式 (NI) 及び (NII) で示される繰り返し構造単位を合計した総モル数に対して99 モル%以下が好ましく、より好ましくは90 モル%以下、さらに好ましくは80 モル%以下である。尚、本発明の組成物がArF露光用であるとき、ArF光に対する透明性の観点から、酸分解性樹脂は芳香族環を含まないことが好ましい。

【0073】

上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均 (Mw: GPC法によるポリスチレン換算値) で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、より更に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。

【0074】

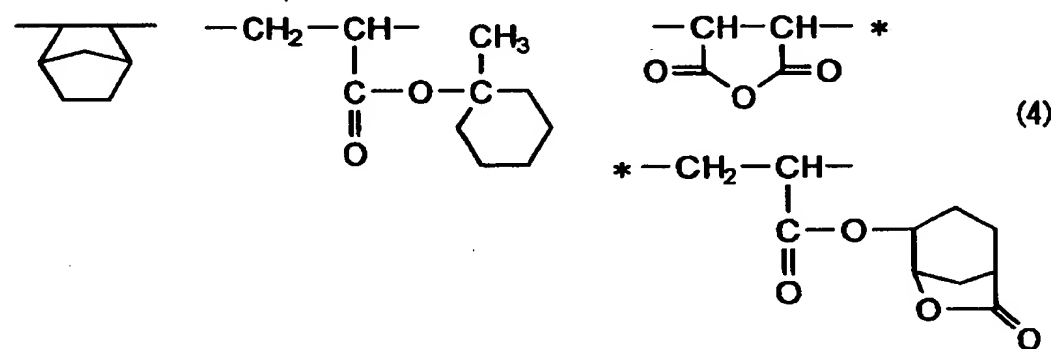
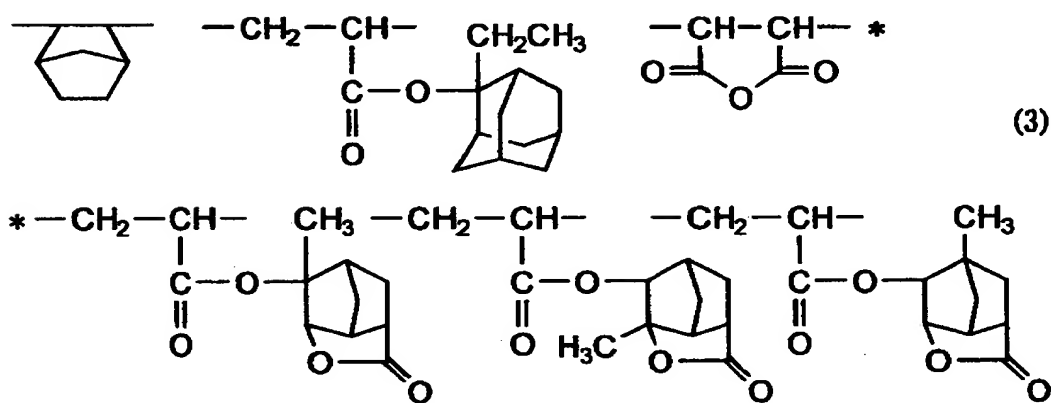
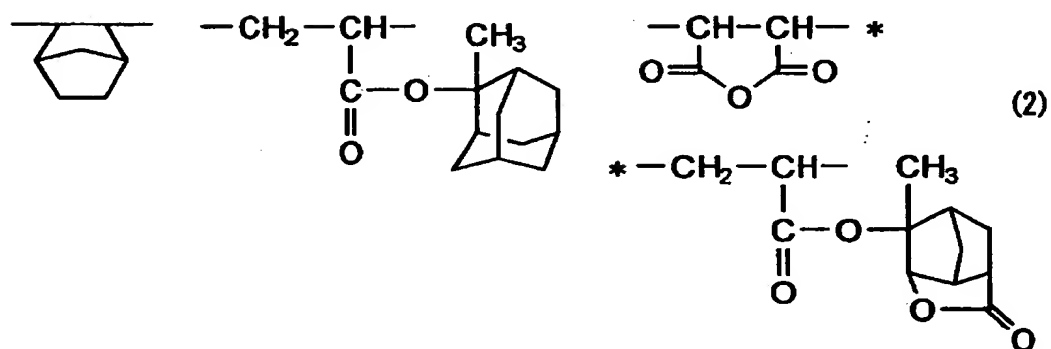
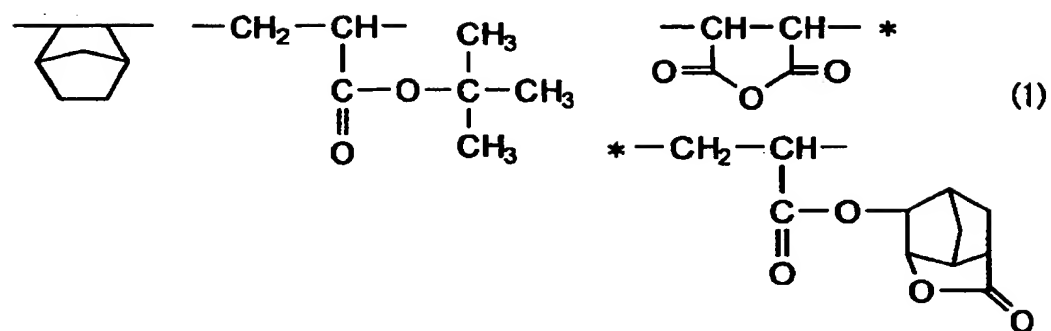
本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99 重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97 重量%である。

【 0 0 7 5 】

以下に、（A）成分である酸分解性樹脂の繰り返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

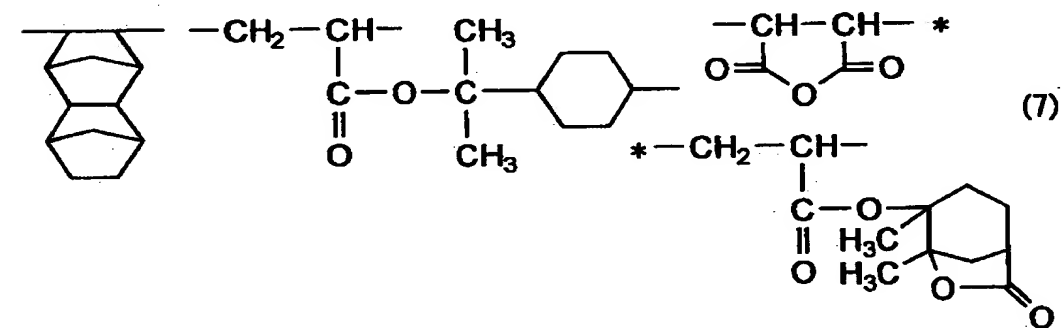
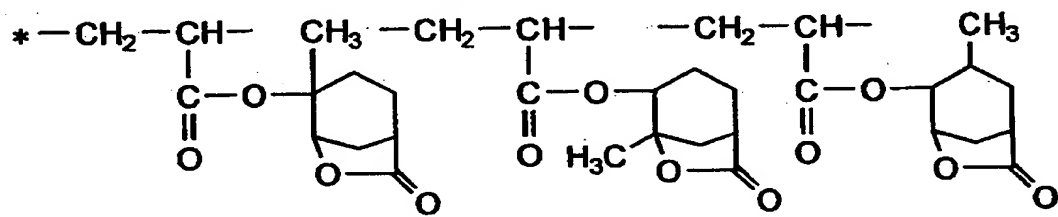
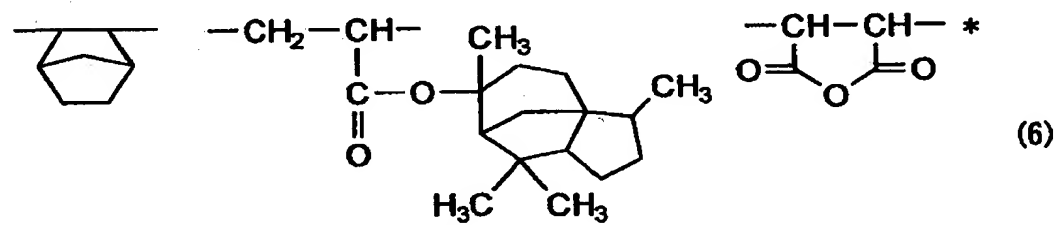
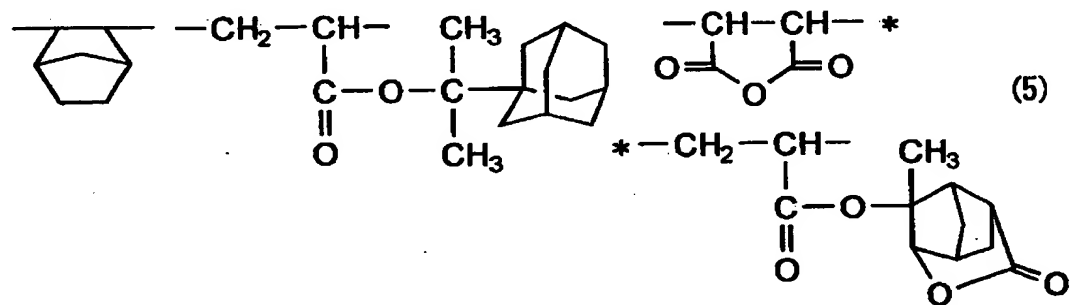
【 0 0 7 6 】

【化 27】



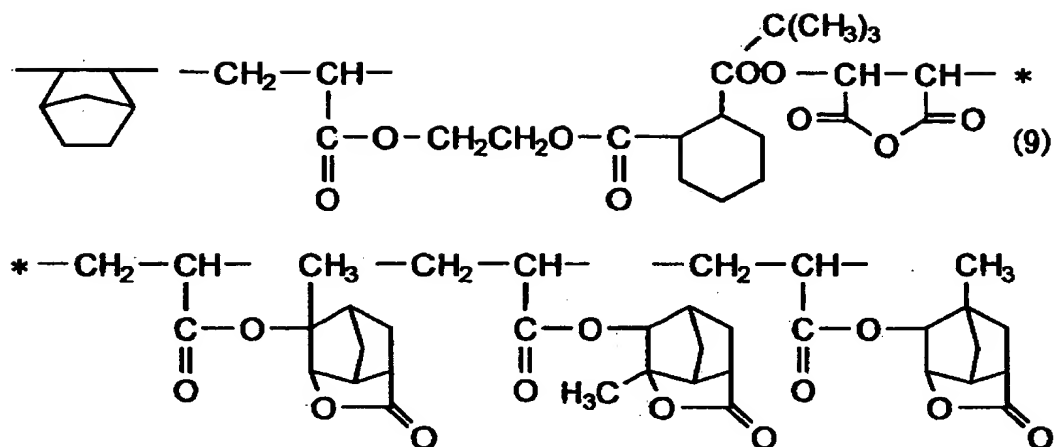
【0077】

【化 28】



【0078】

【化 29】



【0079】

〔2〕（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使われている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0080】

また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。

また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

【 0 0 8 1 】

さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

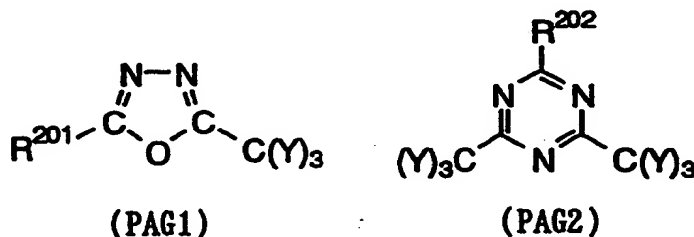
【 0 0 8 2 】

上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG2) で表されるS-トリアジン誘導体。

【 0 0 8 3 】

【 化 3 0 】



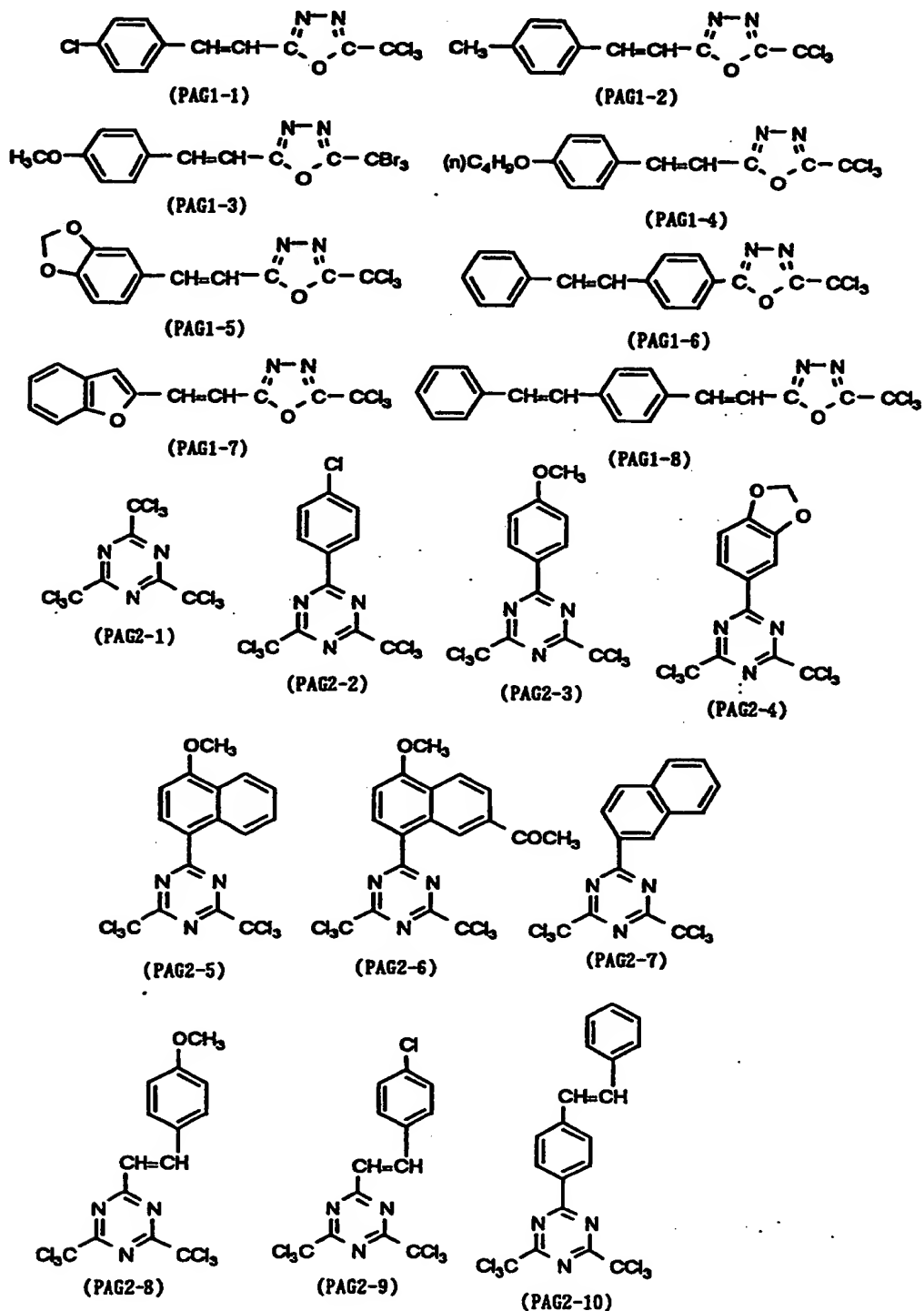
【 0 0 8 4 】

式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 5 】

【化 3 1】

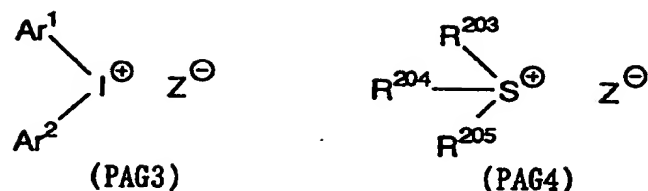


【0086】

(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0087】

【化32】



【0088】

ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0089】

Z^- は、対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0090】

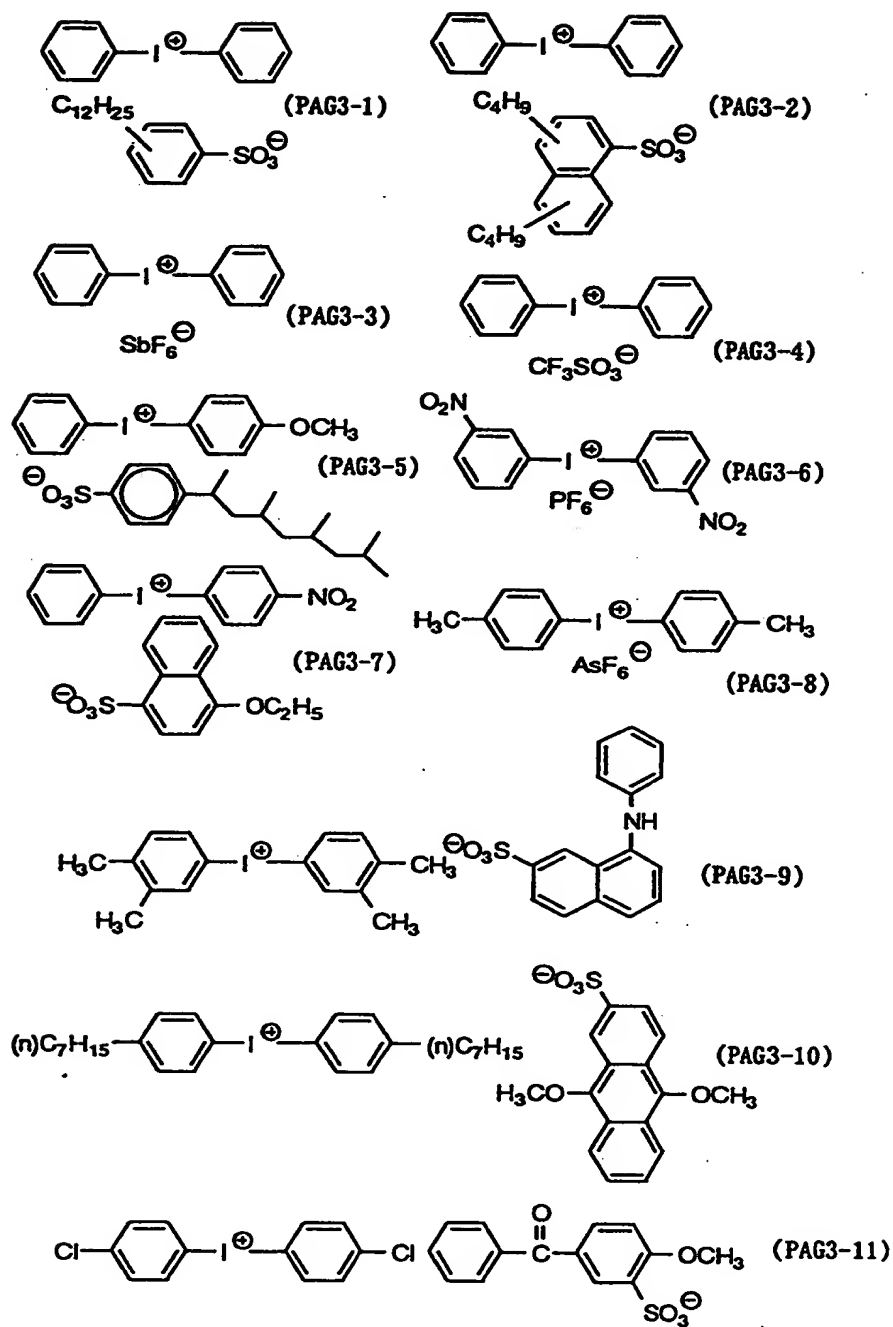
また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0091】

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

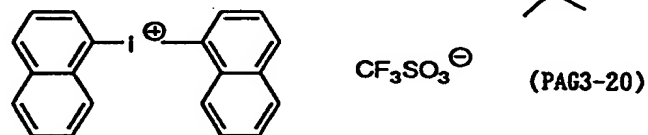
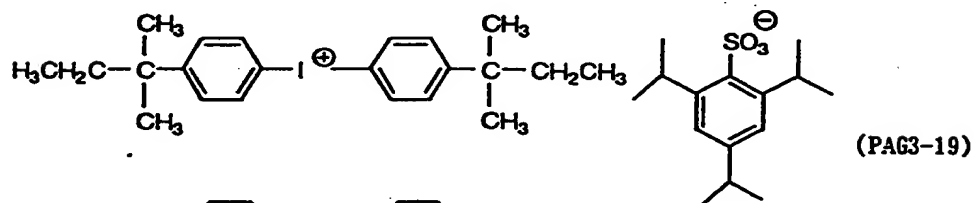
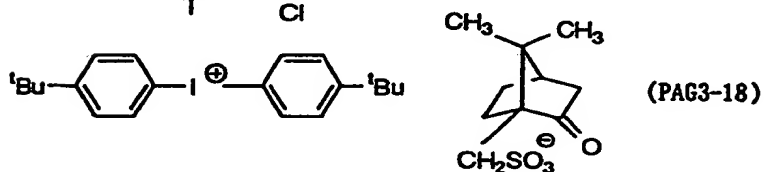
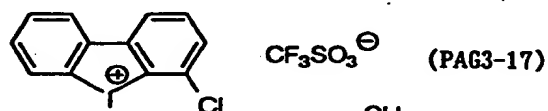
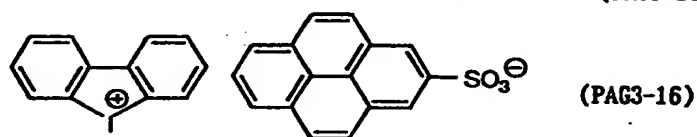
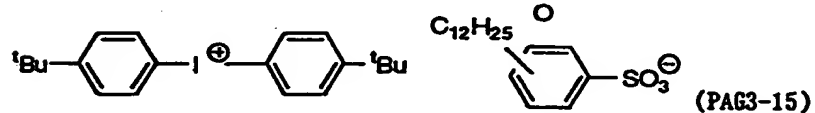
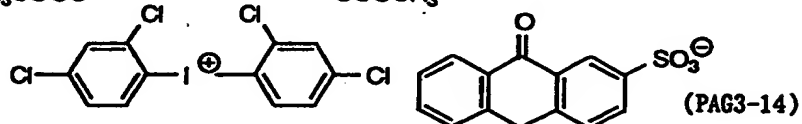
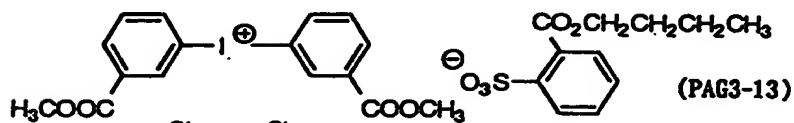
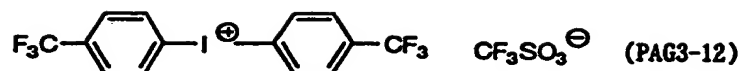
【0092】

【化 3 3】



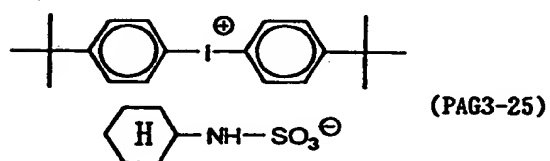
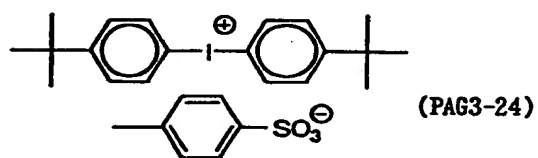
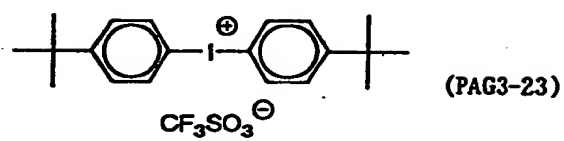
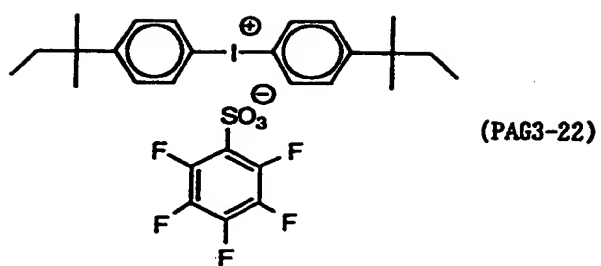
【0093】

【化 3 4】



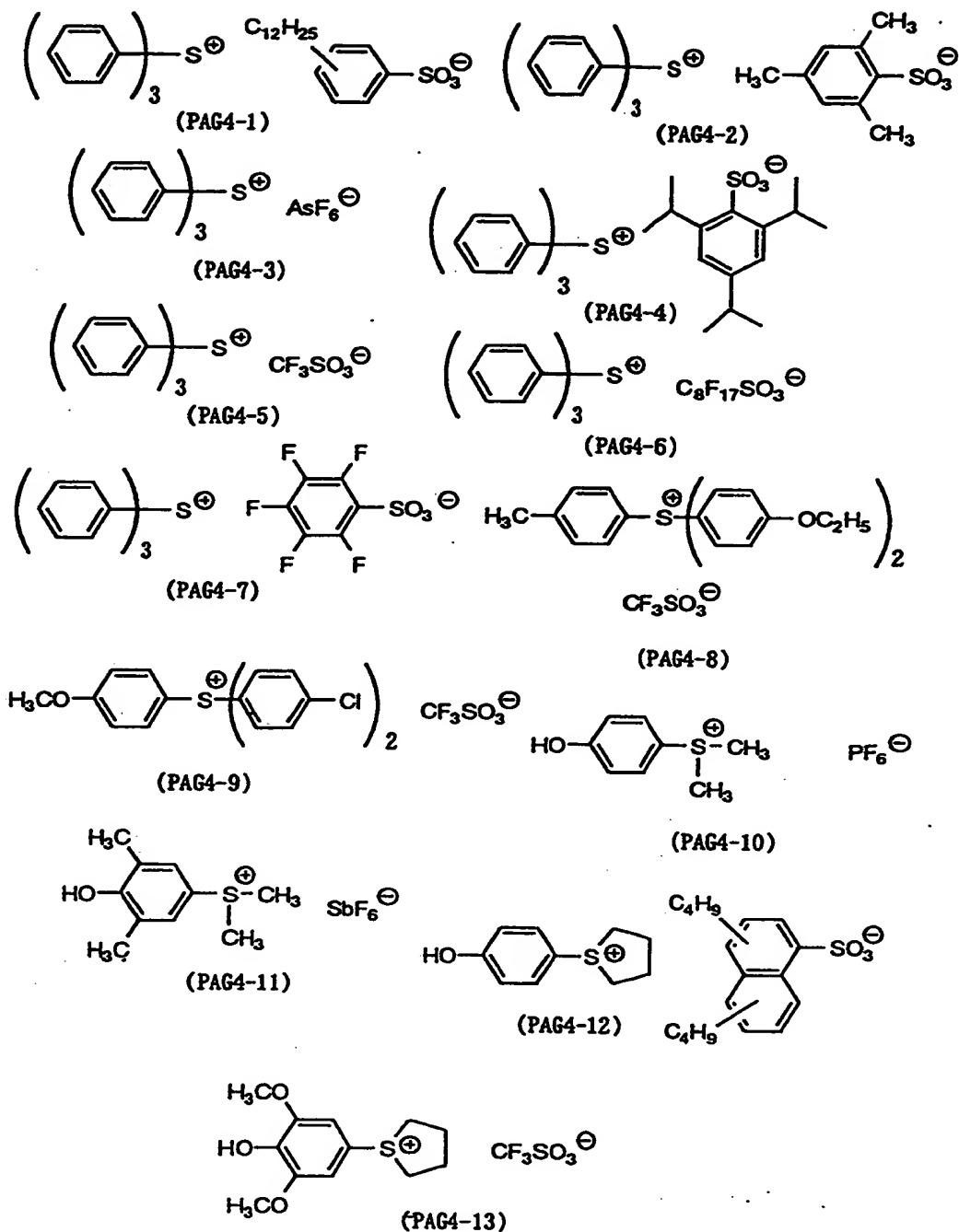
【 0 0 9 4】

【化 35】



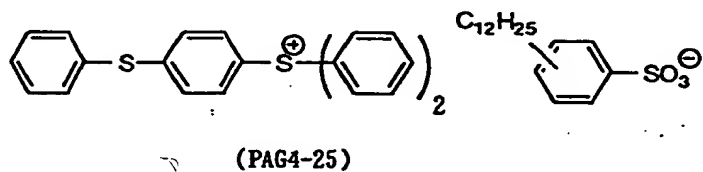
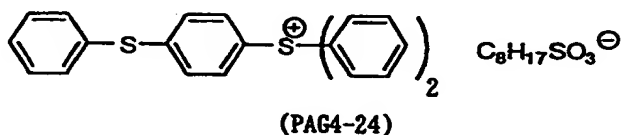
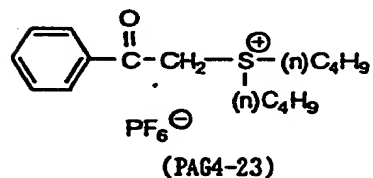
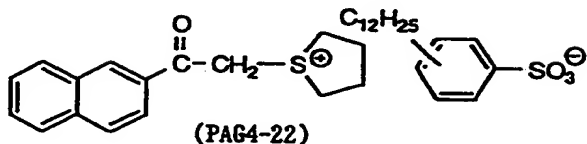
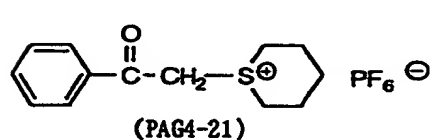
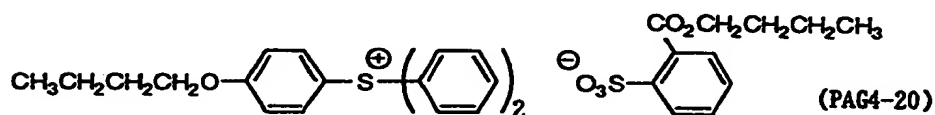
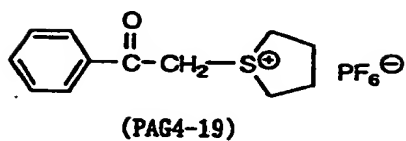
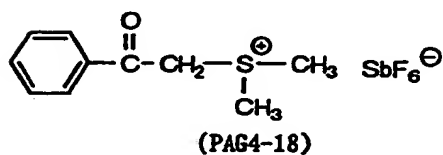
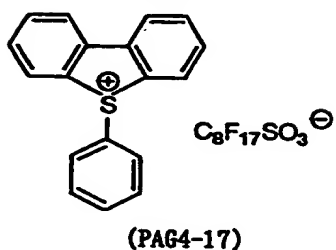
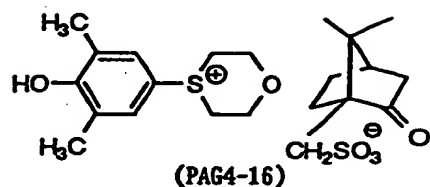
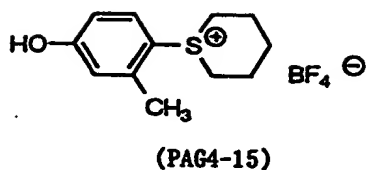
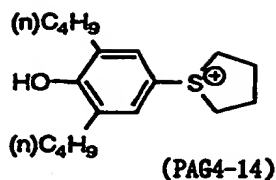
【0095】

【化 36】



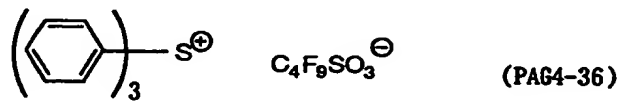
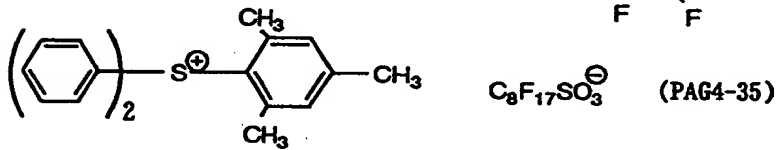
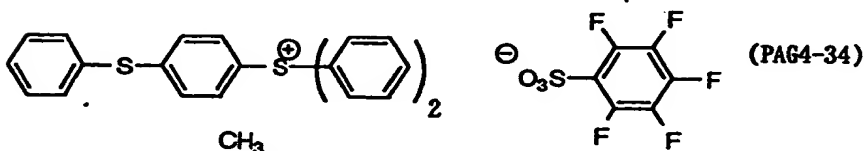
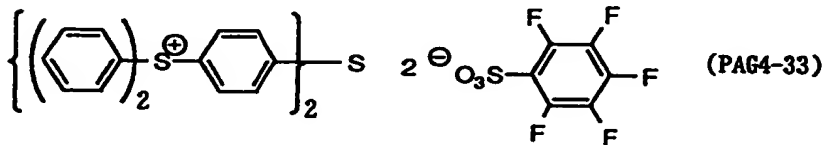
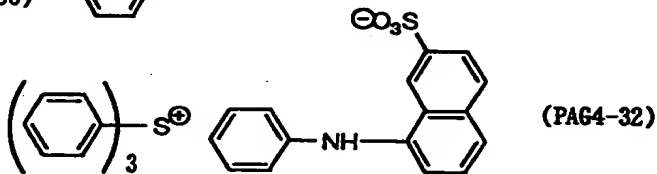
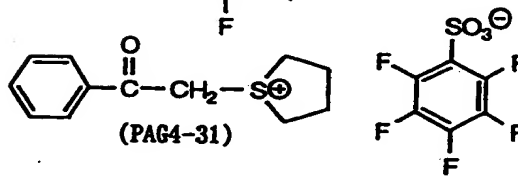
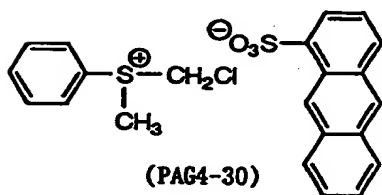
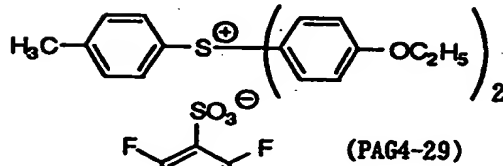
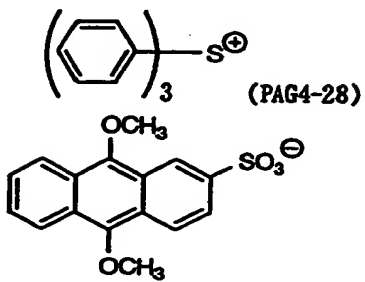
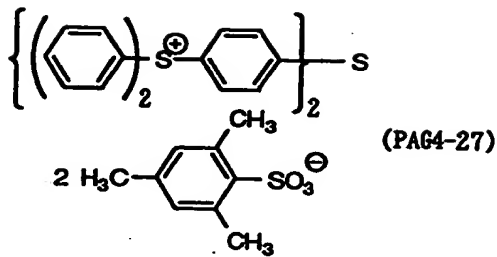
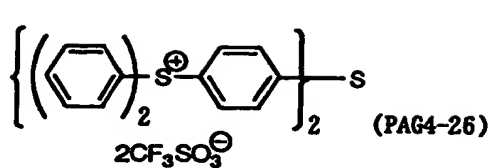
【0096】

【化 37】



【0097】

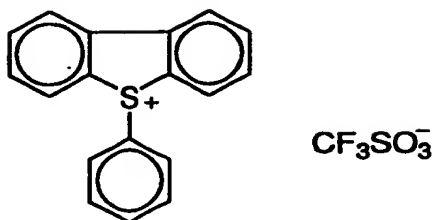
【化 3 8】



【 0 0 9 8 】

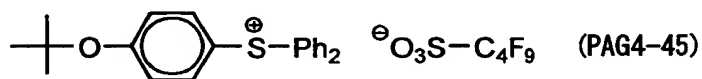
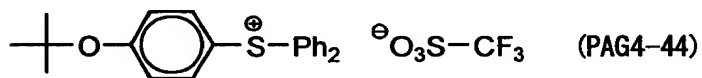
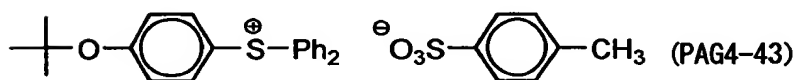
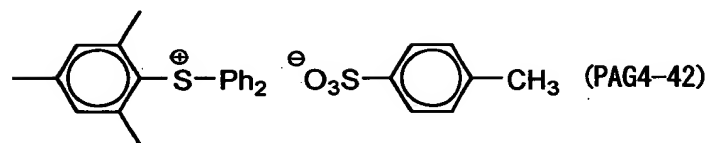
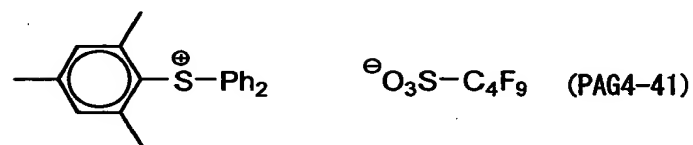
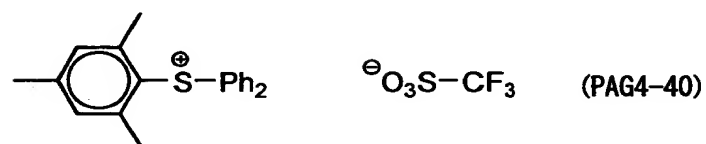
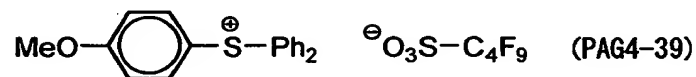
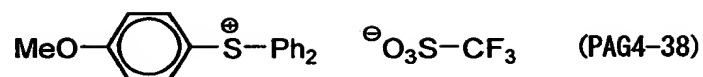
【化 3 9】

PAG4-37



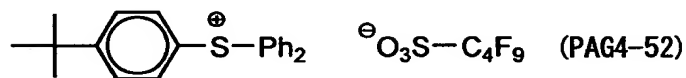
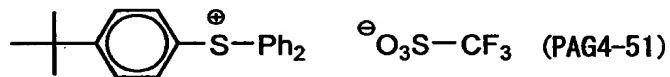
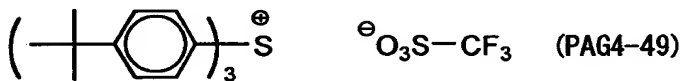
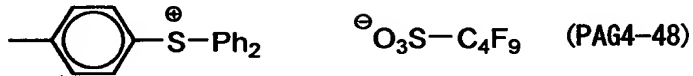
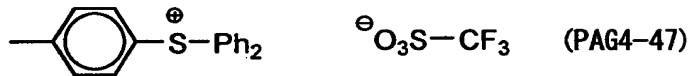
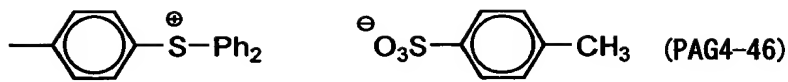
【0 0 9 9】

【化 4 0】



【0 1 0 0】

【化 4 1】



【0 1 0 1】

上記において、Phはフェニル基を表す。

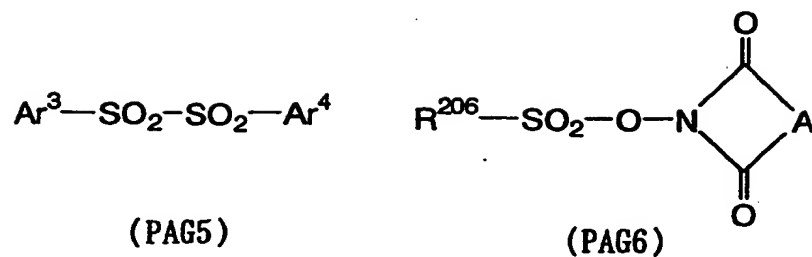
一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648 号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0 1 0 2】

(3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体又は一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0 1 0 3】

【化 4 2】



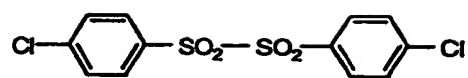
【0104】

式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

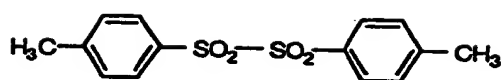
具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0105】

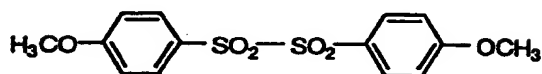
【化 4 3】



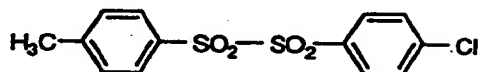
(PAG5-1)



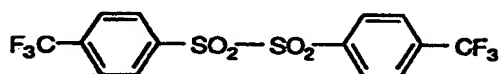
(PAG5-2)



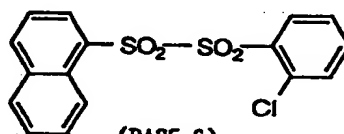
(PAG5-3)



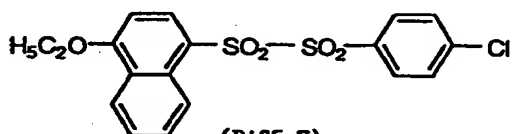
(PAG5-4)



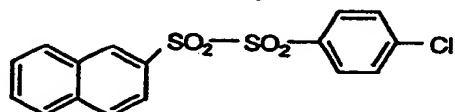
(PAG5-5)



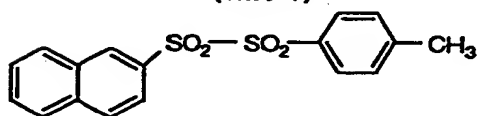
(PAG5-6)



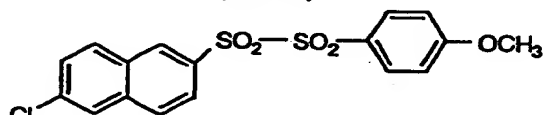
(PAG5-7)



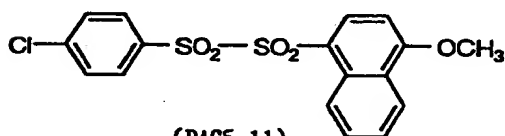
(PAG5-8)



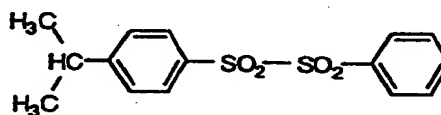
(PAG5-9)



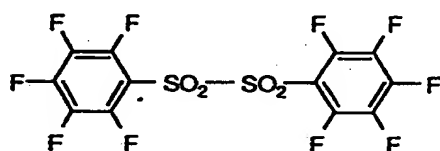
(PAG5-10)



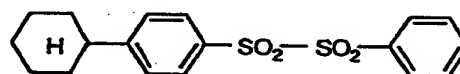
(PAG5-11)



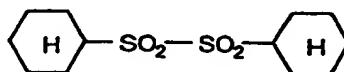
(PAG5-12)



(PAG5-13)



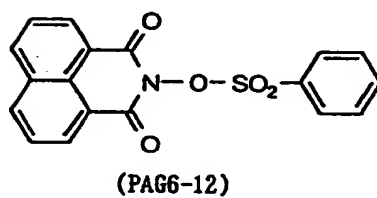
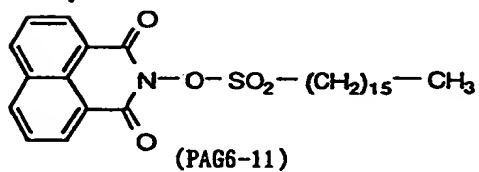
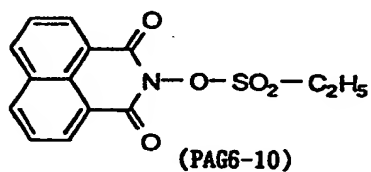
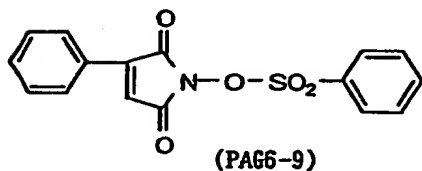
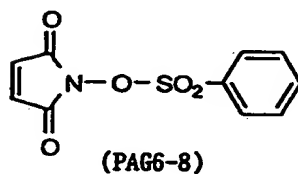
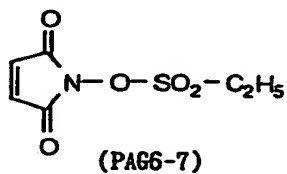
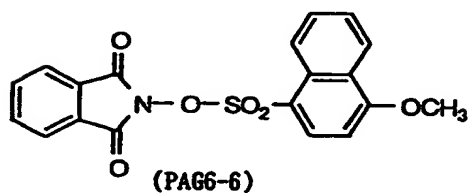
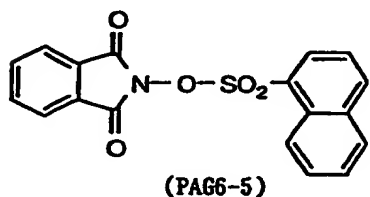
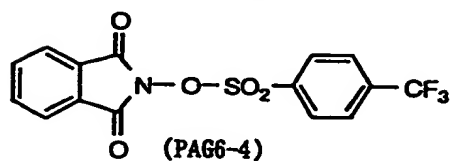
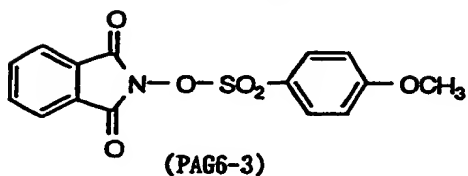
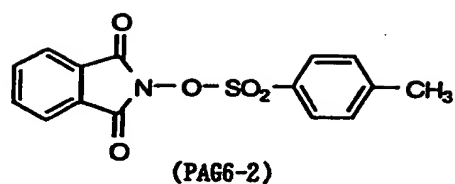
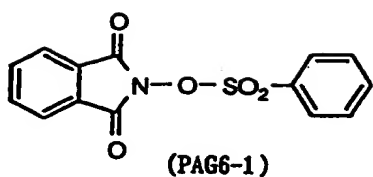
(PAG5-14)



(PAG5-15)

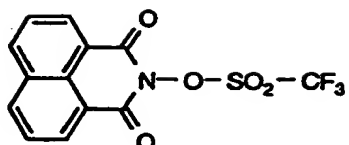
【 0 1 0 6 】

【化 4 4】

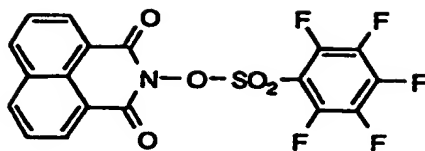


【0107】

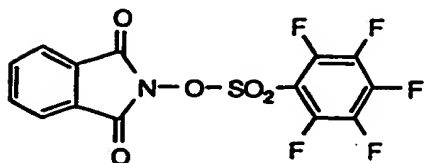
【化 45】



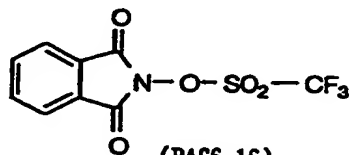
(PAG6-13)



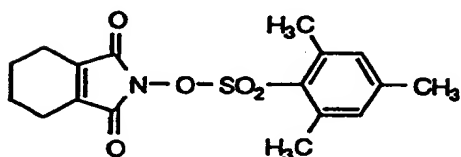
(PAG6-14)



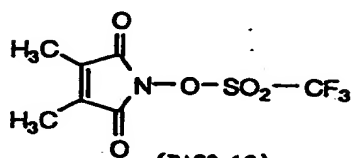
(PAG6-15)



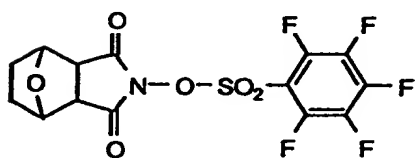
(PAG6-16)



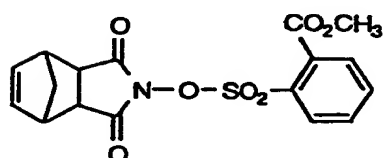
(PAG6-17)



(PAG6-18)



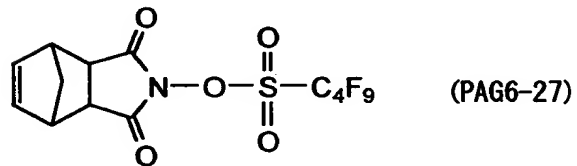
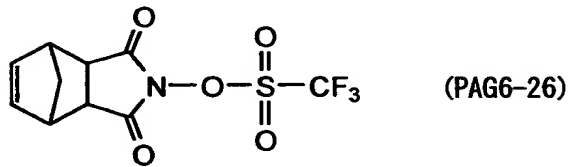
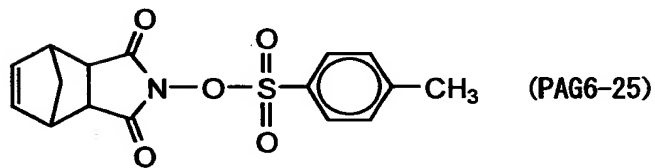
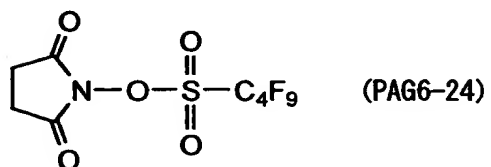
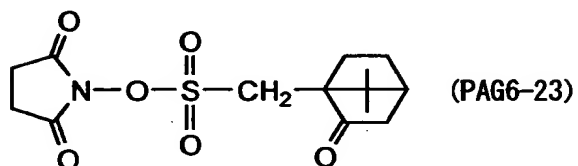
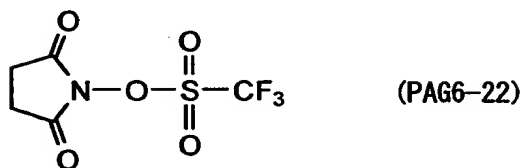
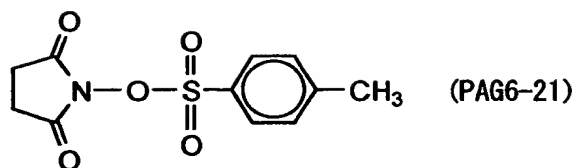
(PAG6-19)



(PAG6-20)

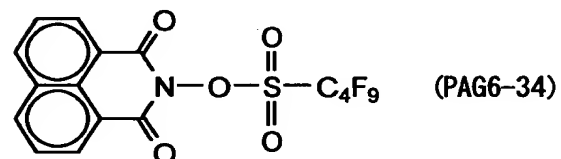
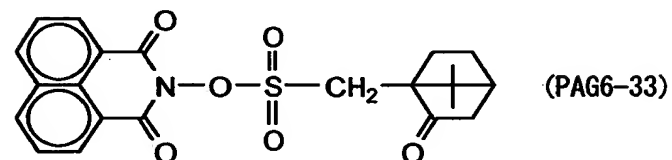
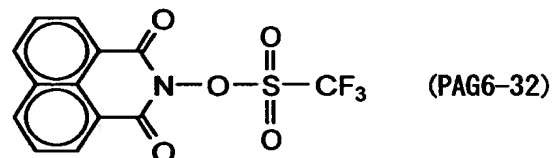
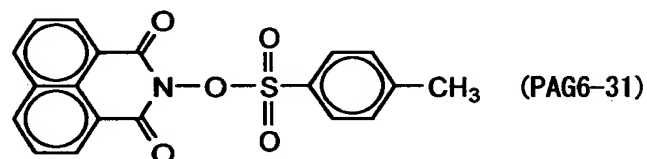
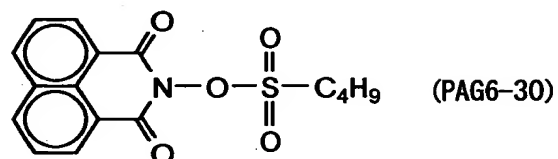
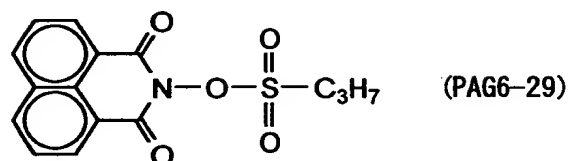
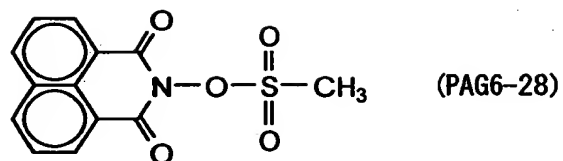
【0108】

【化 4 6】



【 0 1 0 9 】

【化 4 7】

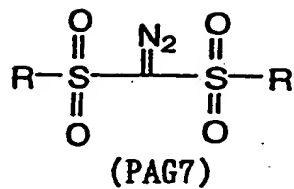


【 0 1 1 0 】

(4) 下記一般式 (PAG 7) で表されるジアソジスルホン誘導体。

【 0 1 1 1 】

【化 4 8】



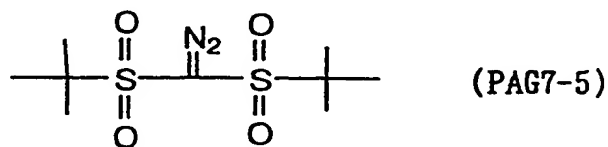
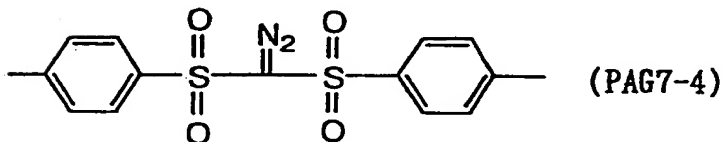
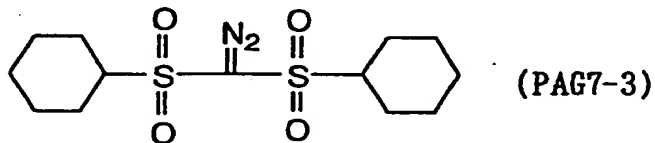
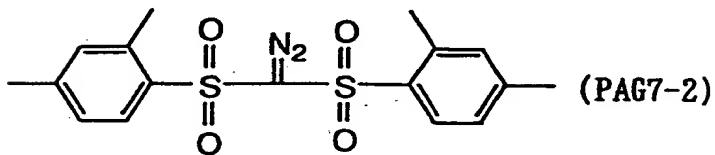
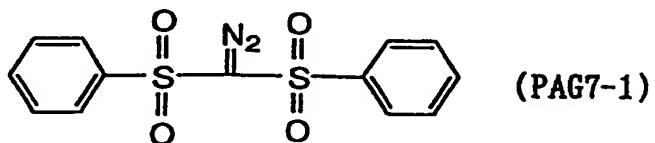
【0 1 1 2】

ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

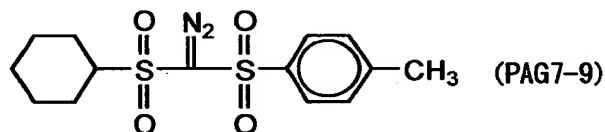
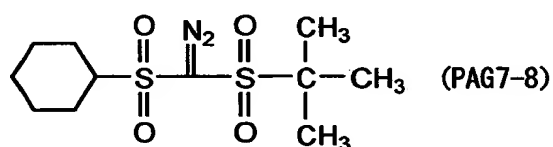
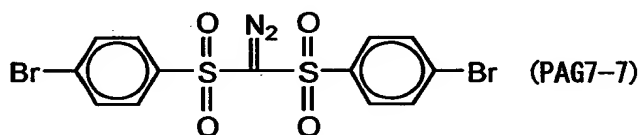
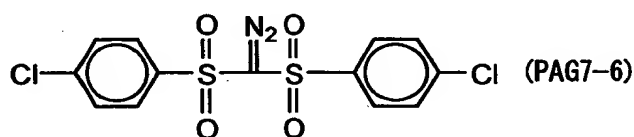
【0 1 1 3】

【化 4 9】



【0 1 1 4】

【化 5 0】



【0 1 1 5】

これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0. 0 0 1～3 0重量%の範囲で用いられ、好ましくは0. 3～2 0重量%、更に好ましくは0. 5～1 0重量%の範囲で使用される。

光酸発生剤の添加量が、0. 0 0 1重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が3 0重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0 1 1 6】

〔3〕（C）有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい（C）有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

（C）有機塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が改良される。

（C）有機塩基性化合物としては、例えば下記の構造を有する化合物を挙げることができる。

【0 1 1 7】

【化 5 1】

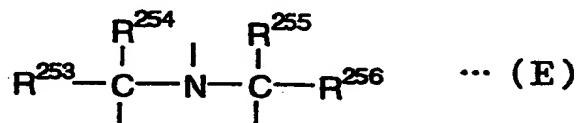


【0 1 1 8】

ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアミノアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0 1 1 9】

【化 5 2】



【0 1 2 0】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、

置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0121】

含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホ

リン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア（CHMETU）等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類（例えば該公報〔0005〕に記載のもの）等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0122】

特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。

中でも、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバゲートが好ましい。

【0123】

これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。

一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0124】

〔4〕（D）フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系

界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明のポジ型フォトレジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、疎密依存性が改良される。

【 0 1 2 5 】

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【 0 1 2 6 】

界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック

コポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分 1 0 0 重量部当たり、通常、2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

【 0 1 2 7 】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、塗布溶剤として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のピルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、酢酸エステル、鎖状ケトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等から選ばれる少なくとも 1 種の溶剤を用いて塗布される。

【 0 1 2 8 】

本発明において、上記各成分を含むレジスト組成物の固形分を、上記溶剤中に

固形分濃度として、好ましくは3～25重量%、より好ましくは5～22重量%、更に好ましくは7～20重量%溶解させ使用される。

【0129】

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含むことができる。

【0130】

本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2 μ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0131】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含むもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0132】

上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリ

コン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0133】

現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0134】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0135】

（1）樹脂（1）の合成

上記例示樹脂（1）を構成しているノルボルネン、*t*-ブチルアクリレート、無水マレイン酸、ラクトンモノマーをモル比で35／20／35／10で反応容器に仕込み、メチルエチルケトンに溶解し、固形分60重量%の溶液を調製した。これを窒素気流下60℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を1.5mol%加え反応を開始させた。10時間加

熱した後、反応混合物をメチルエチルケトンで2倍に希釈した後、5倍量のtert-ブチルメチルエーテル／ヘキサン＝1／2混合溶媒（重量比）に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を再度メチルエチルケトンに溶解させ5倍量のtert-ブチルメチルエーテル／ヘキサン＝1／2混合溶媒（重量比）に投入し白色粉体を析出させ、濾過取り出しし、乾燥、目的物である樹脂（1）を得た。

得られた樹脂（1）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で15800（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（1）の組成は、本発明のノルボルネン／tert-ブチルアクリレート／無水マレイン酸／本発明のラクトンモノマーのモル比として31／19／44／6であった。

合成例（1）と同様の方法で以下、樹脂（2）～（9）を合成した。樹脂の組成比、重量平均分子量（Mw）を表1に示す。

【0136】

【表1】

表1

樹脂	ノルボルネン類	(メタ)アクリレート	一般式(Ⅲ)のモノマー(無水物)	本発明ラクトンモノマー	Mw
(2)	28	25	40	7	15500
(3)	28	22	40	6/2/2	15900
(4)	31	29	34	6	14900
(5)	29	24	38	9	15400
(6)	32	21	38	3/3/3	16300
(7)	30	18	44	8	16200
(8)	32	21	37	10	16400
(9)	29	22	37	7/3/2	15700

【0137】

実施例1～18及び比較例

（ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価）

上記合成例で合成した樹脂（下記表2に示す）をそれぞれ2g、表2に示す、光酸発生剤110mg、有機塩基性化合物5mg、界面活性剤5mgを配合し、

固形分 1 0 重量%の割合で表 2 に示す溶剤に溶解した後、 $0.1\ \mu\text{m}$ のマイクロフィルターで濾過し、実施例 1 ～ 1 8 のポジ型レジスト組成物を調製した。

また、比較例 1 として、各々表 2 に示した上記樹脂、光酸発生剤及び溶剤を用いる以外は、上記実施例 1 と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【 0 1 3 8 】

溶剤としては、

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S 2 : 酢酸ブチル

S 3 : 2-ヘプタノン

S 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

S 5 : エトキシエチルプロピオネート

S 6 : γ -ブチロラクトン

S 7 : エチレンカーボネート

S 8 : プロピレンカーボネート

混合溶剤使用の場合は重量比である。

【 0 1 3 9 】

界面活性剤としては、

W-1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製)

W-4 : ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W-5 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

【 0 1 4 0 】

有機塩基性化合物として、

1 : DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン)

2 : 4-DMA P (4-ジメチルアミノピリジン)

3 : T P I (2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール)

を表す。

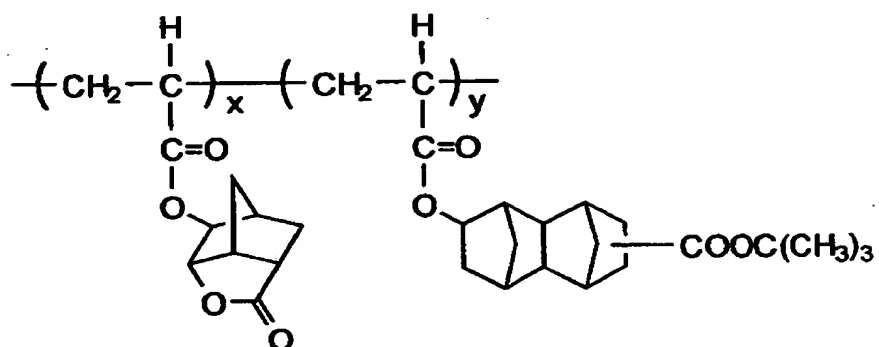
【 0 1 4 1 】

比較例で使用された樹脂

樹脂 R : 特開平 2 0 0 0 - 2 6 4 4 6 号の実施例 2 0 で使用された下記構造を有する樹脂

【 0 1 4 2 】

【 化 5 3 】



【 0 1 4 3 】

$x = y = 0.5$ 重量平均分子量 1 3 0 0 0

【 0 1 4 4 】

【表 2】

表 2

実施例	(A) 樹脂成分	(B) 光酸発生剤	(C) 溶 剤	(E) 界面 活性剤	(D) 有機塩基 化合物
1	樹脂(1)	PAG4-52 43mg	S1/S2=60/40	5	1
2	樹脂(2)	PAG4-36 41mg	S1/S4=90/10	4	2
3	樹脂(3)	PAG4-39 42mg	S1/S5=70/30	3	3
4	樹脂(4)	PAG4-35 45mg	S3/S2=60/40	2	2
5	樹脂(5)	PAG4-48 44mg	S1/S7=88/12	1	1
6	樹脂(6)	PAG4-39/7-3 = 40/20mg	S1/S6=90/10	2	2
7	樹脂(7)	PAG4-36/3-25 = 40/3mg	S1/S2/S8=70/25/5	3	1
8	樹脂(8)	PAG4-6 47mg	S1/S5/S6=75/20/5	3	2
9	樹脂(9)	PAG3-21/4-48 = 6/38mg	S3/S4/S7=80/10/10	5	3
10	樹脂(1)	PAG4-34 45mg	S1	5	3
11	樹脂(2)	PAG4-7/7-5 =35/10mg	S1	5	3
12	樹脂(3)	PAG6-19/4-29 =6/40mg	S1	3	2
13	樹脂(4)	PAG4-36/7-5 =43/10mg	S1	2	1
14	樹脂(5)	PAG4-39/7-3 =38/10mg	S1	1	2
15	樹脂(6)	PAG6-24 90mg	S1	2	3
16	樹脂(7)	PAG4-52/6-27 =30/20mg	S1	3	1
17	樹脂(8)	PAG4-6/4-36 =10/30mg	S1	5	2
18	樹脂(9)	PAG4-50 40mg	S1	-	-
比較例					
1	樹脂(R)	PAG4-5	S1	-	-

【 0 1 4 5 】

(評価試験)

シリコンウエハー上に上記で調整したレジスト液を塗布、140℃、90秒ベ

ークして $0.20\ \mu\text{m}$ の膜厚で塗設した。

【0146】

こうして得られたウェハーを Ar F エキシマレーザーステッパー（ISI 社製 Ar F 露光機 9300）に解像力マスクを装填して露光量を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で 155°C 、90 秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液（2.38 重量%）で 60 秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。

【0147】

〔ラインエッジラフネス〕

マスクにおける $140\ \text{nm}$ のラインパターンを再現する最小露光量により得られた $140\ \text{nm}$ のラインパターンの長手方向のエッジ $5\ \mu\text{m}$ の範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を（株）日立製作所製 S-8840 により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、 3σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0148】

〔現像欠陥〕：6 インチの Bare Si 基板上に各レジスト膜を $0.5\ \mu\text{m}$ に塗布し、真空吸着式ホットプレートで 140°C 、60 秒間乾燥した。次に、 $0.20\ \mu\text{m}$ コンタクトホールパターン（Hole Duty 比 = 1 : 3）のテストマスクを介して Ar F エキシマレーザーステッパー（ISI 社製 Ar F 露光機 9300）により露光した後、露光後加熱を 155°C で 90 秒間行った。引き続き 2.38 重量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）で 60 秒間のパドル現像後、純水で 30 秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをケーエルエー・テンコール（株）製 KLA-2112 機により現像欠陥数を測定し、得られた 1 次データ値を現像欠陥数とした。

これらの評価結果を表 3 に示す。

【0149】

【表 3】

表 3

実施例	ラインエッジ ラフネス(nm)	現像欠陥数
1	10	35
2	12	45
3	10	35
4	10	35
5	11	30
6	11	30
7	9	25
8	9	25
9	9	25
10	12	40
11	12	45
12	12	40
13	12	40
14	12	40
15	12	50
16	12	45
17	12	40
18	13	70
比較例 1	18	1700

【0150】

上記表3に示すように、本発明のポジ型フォトリソ組成物は、評価項目全てにおいて優れた性能を示した。

【0151】

【発明の効果】

本発明は、半導体デバイスの製造において、ラインエッジラフネスが改善され、現像欠陥の発生が軽減されたポジ型フォトリソ組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、ラインエッジラフネスが改善され、現像欠陥の発生が軽減されたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定の繰り返し構造単位を含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【選択図】 なし

特2000-215574

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社